



TITLE:

メチル基の束縛回転の研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

竹腰, 清乃理

CITATION:

竹腰, 清乃理. メチル基の束縛回転の研究. 京都大学, 1984, 理学博士

ISSUE DATE:

1984-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k3048>

RIGHT:

新	制
理	
456	

京大附図

学位申請論文

メチル基の束縛回転の研究

竹腰 清乃理

学 位 審 査 報 告

氏 名	竹 腰 清 乃 理
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 年 月 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
(学 位 論 文 題 目) メチル基の束縛回転の研究	
論 文 調 査 委 員	主 査 雑 賀 亜 幌 山 本 常 信 , 加 治 有 恒

理 学 研 究 科

(論文内容の要旨)

申請者は、メチル基の回転障壁に独特の影響を及ぼすと考えられる興味ある分子構造をもつような化合物を合成し、固体状態でのプロトンのスピン・格子緩和時間 T_1 の温度依存性からメチル基の回転障壁を得ている。さらに、固体高分解能 ^{13}C NMR や X 線結晶解析によって得られる知識と共にメチル基の回転障壁をモニターとして、分子内、分子間に働く種々の相互作用について論じている。得られた成果の主なものを挙げると次のように要約される。

(1) トリプチセン分子の骨格は堅固で、かつその橋頭位とペリ位に置換したメチル基はたがいに極めて近接している。それゆえ、このような系において二つのメチル基は立体反撥を減少するように、歯車状にかみ合いながら協奏的回転をしているものと考えられていた。しかし、 T_1 のデータの解析からメチル基はたがいに独立に回転していることを明らかにし、また分子力場計算によってその妥当性を確認している。また橋頭位のメチル基の回転障壁に対しては反対側の橋頭位の置換基がその立体的大きさに対応する壁支え効果を及ぼすことを見いだしている。

(2) ナフタレンの二つのペリ位 (1, 8 位) は立体的にトリプチセンの橋頭位とペリ位の関係に類似している。この系のペリ位メチル基の回転に及ぼすペリ位置換基の立体的効果について検討し、メチル基のファン・デル・ワールス半径はよく用いられている 2 \AA ではなく Charton の極小値 1.72 \AA の方が適切であることを指摘している。なお、1-メチル8-ハロナフタレンにおいて観測された変則的な T_1 の温度依存性は、分子全体が比較的低い障壁を越えて分子面内回転している結果であることを、プロトン線形の 2 次能率の温度依存性、固体高分解能 ^{13}C NMR から裏付けている。

(3) 1-メチルアントラセンと 1-メチルアクリジンのメチル基の回転障壁を比較し、窒素の非結合電子対の "side-on" 立体効果はファン・デル・ワールス半径に換算して 1 \AA であると見積もっている。

(4) 4-メチルまたは4,5ジメチルフェナントレン,フルオレン,フルオレノンのいくつかにおいて,変則的な T_1 の温度依存性が観測された。これは,結晶中においてはメチル基が非等価になるからであることを,固体高解能 ^{13}C NMR によって明らかにした。なお,非等価な回転障壁の由来を経験的分子力場計算やX線結晶解析などによって究明している。

(5) N-メチルキノリウム塩におけるN-メチル基の回転障壁を測定し,対応する分子骨格をもつ炭素化合物におけるメチル基の回転障壁と比較した。その結果, $\text{N}_{\text{sp}^2}-\text{C}$ 回りの回転障壁は $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}$ 回りのそれよりも低いことを見だし,その差の原因を両系における $\angle \text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{CH}_3$ と $\angle \text{C}_{\text{sp}^2}-\text{N}_{\text{sp}^2}-\text{CH}_3$ の変角の容易さの差に帰している。

(論文審査の結果の要旨)

分子内、分子間に働く種々の相互作用に起因する分子内運動の障壁を決定することは、構造有機化学の重要な課題の一つである。従来、構造有機化学の分野においては、一般に溶液の核磁気共鳴 (NMR) 吸収線の変化の解析 (DNMR) によって分子内運動の障壁が求められていた。しかし、分子内回転運動をする最も簡単な置換基であるメチル基については、その回転障壁が低いため DNMR 法による研究例はまれであった。

申請者の主論文は、固体状態でのプロトンのスピン 格子緩和時間 T_1 の温度依存性を測定することによって、メチル基の回転障壁を決定できることを示し、それを種々の系に適用したものである。対象とする系としては、メチル基の回転障壁の原因となる種々の相互作用を特異的にもつと考えられるものを選んでいく。

(1)では、メチル基間の立体障害が非常に大きい系でも、二つのメチル基はたがいに独立に回転していることを立証している。これによって、そのような系では歯車がかみ合うように協奏的に回転していると考えられていた定説は覆されることになった。さらに、回転障壁の原因として、背後の橋頭位に大きい置換基をもつ場合には壁支え効果が加わることを見いだしている。^も

(2), (3)では、メチル基の回転障壁から種々の置換基のファンデルワールス半径に対する新たな値を得ている。なお、1-メチル8-ハロナフタレンでは比較的大きな分子全体が結晶内で面内回転を行なっているという、やや意外とも思われる興味ある現象を観測した。

(4)では、分子内の等価なメチル基が結晶中では非等価になる場合があることを見いだしており、その原因についても明らかにしている。

(5)では、観測された N_{sp^2-C} 回りと C_{sp^2-C} 回りのメチル基の回転障壁の差について検討している。

以上のように、固体状態でのメチル基の回転障壁の研究を通じて、結晶内での分子運動、相互作用等について種々の注目に値する結果が得られている。そのさい、プロトンのスピン 格子緩和時間の測定を主としながら、結論の検討、確認のために固体高分解能¹³CNMR、X線結晶解析、分子力場計算等をたくみに併用している。これは、今後分子結晶の研究を進める上での一つの指針を与えたものとしても高く評価しうる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認められる。

なお、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。

()

学位申請論文

メタル基の束縛回転の研究

竹腰 清乃理

1983年11月

目次	i ~ v
序論	1 ~ 2
I 章 測定と試料	
I - 1) 固体の NMR	3
I - 2) 試料	4 ~ 7
I - 3) T_1 の測定値より回転障壁を 求める一般的方法	8 ~ 9
II 章 メタル基の回転と観測	
II - 1) 序	10 ~ 11
II - 2) 熱浴としてのメタル基	12 ~ 15
II - 3) スピナー格子緩和過程の 温度変化	16 ~ 21
II - 4) アレニウス式によるメタル 基回転の記述	

II-4-1) 序 22 ~ 23

II-4-2) ブラウン運動モデル
(kramers 解) 24 ~ 26

II-4-3) Hopping モデル 27 ~ 33

III章 種々の系におけるメタル基の束縛回転

III-1) トリプタセン系 34 ~ 35

III-1-a) 隣接する2つのメタル
基の相関回転について

III-1-a-1) 序 36 ~ 37

III-1-a-2) 回転障壁の決定 38 ~ 40

III-1-a-3) 橋頭位メタル基の回転
障壁について 41 ~ 44

III-1-a-4) ペリ位メタル基の回転
障壁について 45 ~ 46

III-1-b) 遠隔置換基の立体効果について 47 ~ 52

Ⅲ-1-c) 固体状態と溶液状態における
β位メチル基の回転障壁 53~61
について

Ⅲ-1-d) メチル基の回転に対するペリ
位置換基効果について 62~63

Ⅲ-2) ナフタレン系 64~65

Ⅲ-2-a) 実験結果と解析

Ⅲ-2-a-1) T₁測定結果 66~69

Ⅲ-2-a-2) 二次能率測定結果と
解析 70~73

Ⅲ-2-a-3) 固体高分解能 ¹³C NMR
スペクトル 74~78

Ⅲ-2-a-4) T₁の解析, 回転障壁の
決定 79~82

Ⅲ-2-b) メチル基の回転に対する
ペリ位置換基効果について 83~84

(iv)

Ⅲ-2-C) 分子平面内回転障壁について 85~87

Ⅲ-3) アントラセン系 88

Ⅲ-3-a) 回転障壁の決定 89~91

Ⅲ-3-b) パリ位置換基の立体効果
について 92~96

Ⅲ-4) フェナントレン系 97~98

Ⅲ-4-a) T_1 測定結果と解析;
回転障壁の決定 99~108

Ⅲ-4-b-1) モノメチル化合物における
メチル基の回転障壁に
ついて 109~113

Ⅲ-4-b-2) ジメチル化合物における
メチル基の回転障壁に
ついて 114~116

Ⅲ-5) $N_{sp^2} - CH_3$ 系 117~119

Ⅲ-5-a) 回転障壁の決定 120~125

(v)

Ⅲ-5-b-1) $N_{sp^2}-CH_3$ と $C_{sp^2}-CH_3$ に
ついて 126~129

Ⅲ-5-b-2) 窒素の非結合電子対の
立体的大きさについて 129~130

文献 131~144

謝辞 145~146

序 論

分子内，分子間に働く種々の相互作用の結果として現われる分子内運動の障壁を決定する事は構造有機化学の重要な目的の一つに当たっている。従来，有機化学の分野において分子内運動の障壁は，一般に溶液の NMR 吸収線の変化の解析 (DNMR) により求められている⁽¹⁾ が，分子内回転運動する最も単純な基であるメチル基については回転障壁が低い為 DNMR 法による研究例は少ない⁽²⁾。本研究において，メチル基の回転障壁に独特の影響があると考えられる興味ある分子構造を持ち，かつ，メチル基の回転が唯一の分子内運動であるような化合物を合成

し、固体状態でのプロトンのスピナー格子緩和時間 (T_1) の温度依存性を測定する事よりメタル基の回転障壁を得た。さらに固体高分解能 ^{13}C NMR⁽³⁾ や X線結晶解析によって得られる知識と共にメタル基の回転障壁をモニターとして、分子内 分子間に働く種々の相互作用を評価した。このような下や固体高分解能 ^{13}C NMR や X線結晶解析を併用する研究は固体における分子運動の詳細な知見を与える強力な手段となってきた。

以下 I 章において測定法・試料について簡単に記す。II 章においてメタル基の回転と観測の関係について考察する。III 章において種々の分子骨格におけるメタル基の回転障壁について議論する。

I 章 測定と試料

I-1) 固体の NMR

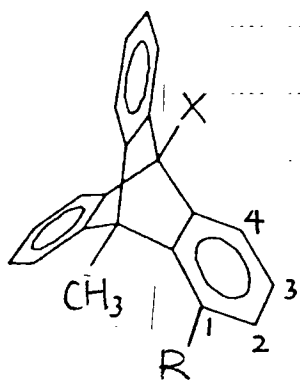
NMR 測定は自作の装置で行なった。周波数は ^1H 59.5 (III-1~4) Bw 90.0 (III-5) MHz であり, ^1H T_1 は saturation-recovery 法で測定した⁽⁴⁾。固体高分解能 ^{13}C NMR⁽³⁾ は 15 MHz で測定し, ^1H の decoupling field は 15 G, マジック角カンブル回転 (MAS) の周波数は 2.3-3.0 kHz である。 ^1H の線形の二次能率は周波数 24 MHz の Pound-Watkins 型スペクトロメータで行なった。

I-2) 試料

1,5-ジメチルナフタレン (1,5-DMN) 及び 1,8-ジメチルナフタレン (1,8-DMN) 以外の試料は全て合成した。以下に新化合物に関する簡単な性質を付ける。融点の補正は行なわれなかった。IRは JASCO IRA-1 スペクトルメータで、又、溶液状態で ^1H NMR は JEOL GX-400 又は PS-100 で求めたものである。元素分析は本学薬学部 元素分析 センター に依頼した。

T_g の測定に用いた試料は 真空ラインで加熱 - (融解) - 冷却・脱気 というサイクルを繰り返して酸素を除き 5 本の試料管に封じきったものを用いた。

表 I-1 新化合物 リスト (略号と簡単な性質)



• 1,9-DMT ; $R = \text{CH}_3$, $X = \text{H}$

mp $277-280^\circ\text{C}$; NMR $\delta(\text{CDCl}_3)$

2.60 (3H, s, 1-methyl) , 2.62

(3H, s, 9-methyl) , 5.34 (1H,

s, bridgehead) , 6.60-7.50 (11H, m, aromatic).

Anal. ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}$) C, H.

• ClT ; $R = \text{H}$, $X = \text{Cl}$

mp $> 300^\circ\text{C}$; IR 3080 , 2930 , 1480 , 1380 , 1295 ,

1170 , 1030 , 905 , 815 , 780 cm^{-1} . Anal. ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}$)

C, H. NMR . Table I-2 .

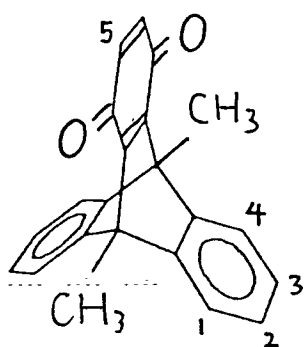
• BrT ; $R = \text{H}$, $X = \text{Br}$

mp $> 300^\circ\text{C}$; IR 3080 , 2990 , 1480 , 1385 , 1300 ,

(6)

1195, 1035, 940, 820, 750 cm^{-1} . Anal. ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}$)

C, H NMR. Table I-2.



• DMTQ mp $> 300^{\circ}\text{C}$; IR 1640,

1545, 1445, 1385, 1290, 1095, 1025,

927, 830, 765, 705. Anal (C_{22}

H_{16}O_2) C, H. NMR. Table I-2

Table I-2 CDCl₃ 中での ¹H 化学シフト (δ (ppm)) 対 TMS) と
結合定数 (Hz) : プロダラチ LAOCN3 (文献 5) による解析

CH ₃	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	³ J _{HH}			⁴ J _{HH}		⁵ J _{HH}
						1-2	2-3	3-4	1-3	2-4	1-4
ClT	2.38	7.31	7.05	7.04	7.73	7.7	7.5	7.1	0.9	1.4	0.1
Brt	2.38	7.29	7.04	7.04	7.79	6.8	7.3	8.1	1.6	0.6	0.0
DMTQ	2.57	7.42	7.10			6.40	7.5	7.2	1.1		0.0

I-3) T_1 測定値より回転障壁を求める一般的方法

相関時間 τ の Gauss - Markov 過程で記述されるような再配向を行なっているメチル基による T_1 は以下の4式

$$T_1^{-1} = C B(\tau), \quad (1)$$

$$C = \frac{N_{Me}}{N_{all}} \frac{9}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6}, \quad (2)$$

$$B(\tau) = \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / RT), \quad (4)$$

で記述される。(6) N_{all} は分子中の全水素数, N_{Me}

は緩和を担うメチル基の水素数, r はメチル基内の水素間距離, γ は水素の磁気回転比, ω は水素の

Larmor 周波数である。

(9)

C , τ_0 , E_a を最小二乗 fit パラメータとして T_1 の測定値を式(1-4)に fit させて, E_a 既知回転障壁を得る。 C の意味は式(2)より明らかで, 最小二乗 fit 値と式(2)よりの計算値と比較して解析の正しさを確認する。ところが τ_0 , E_a の意味はそれほど明確ではなく, II 章で τ_0 , E_a すなわち式(4)の意味を検討する。

式(1-3)より示唆される T_1 極小値 (at $\omega\tau \approx 0.616$) が測定出来ないような試料については, 極小値の両側の温度領域で成り立つ式

$$\ln T_1 \propto \pm E_a / T, \quad (5)$$

を求いて E_a を求めた。

II章 メチル基の回転と観測

II-1) 序

III章で検討するように、数kcal/molの回転障壁をもつメチル基の回転は100~400K付近の ^1H のスピン-格子緩和時間に大変大きな変化($10^{-2} \sim 10^2 \text{ sec}$)をもたらす。この T_1 の温度変化はI-3での式(1-3)でメチル基の回転の相関時間に関係づけられている。式(1-3)はスピン系が回転系で双極子相互作用によって時間推進されるとして、 T_1 の観測時間の尺度ではメチル基の回転をGauss-Markov過程で表わせると考え、Liouville-von Neumann方程式を解いて得た式である⁽⁶⁾。式(1-3)より $\tau \sim \omega^{-1} \sim 10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ sec}$ 付近の相関時間で記述される運動が T_1 に効く

数 kcal/mol の回転障壁を持つメタル基が 100~400 K で相関時間 $\sim 10^{-8} \sim 10^{-10}$ sec を持つという事は果たして必然なのか偶然なのか, また, 式 4 で 100~400 K のメタル基の回転が 大変良く記述される (実験と式 (1-4) との正確な一致) という事は 一体どういう事なのかを 以下 簡単に検討する。

Ⅲ-2) 熱浴としてのメタル基

温度というのは平衡を記述するパラメータである。ゆえに、ある温度における結晶においては種々の分子内運動、格子振動が平衡状態にあり、各々のポテンシャルによって規定される状態にボルツマン分布している。各々の運動状態が平衡に達する事を可能にするのは、各々の運動の間の結合であり、試料に加えられた熱エネルギーはそのような結合を通じて各々の運動系に吸収される。この機構に対応する巨視的な物性として種々の総和現象があり、各々の運動系の熱吸収能力の総和として比熱がある。

メタル基の回転によるスピナー-格子総和を考える際に、スピナー系に与えられた熱エネルギーはまずメタル

(13)

基の回転運動系に流れると考えられ(この速さがスピン-格子緩和速度 T_1^{-1} である), 熱浴としてのメタル基の能力や他の自由度(運動系)との関係を検討しよう。まずメタル基を1自由度振動系と考えてデバイ温度を求める。(7)

メタルプロトンの平衡位置 ^{φ_0^i} からのずれを $\delta\varphi^i$ として, 回転のハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{P_i^2}{2I} + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} V(\varphi^i) \quad , \quad (5)$$

(但し I はメタル基の慣性モーメント)

を φ_0^i のまわりで Taylor 展開し, 2 次迄取り込む。1 次の項は平衡では 0 である。3 回対称ポテンシャルを仮定すると

(14)

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} V(\varphi_i) \right|_{\varphi_0} = \frac{9}{4} V_0 \cos 3\varphi_0, \quad (7)$$

1, 2 の 2 つのトロニだけを考えると充分であり, ハミルトニアンは

$$H = \frac{P^2}{2I} + \frac{1}{2} V(\varphi_0) + \frac{9}{4} V_0 \cos 3\varphi_0 \cdot \delta\varphi^2 \quad (8)$$

運動方程式より

$$I \cdot \delta\ddot{\varphi} = \frac{d}{dt} P = -\frac{\partial H}{\partial \varphi} \quad (9)$$

$$I \cdot \delta\ddot{\varphi} = -\frac{9}{2} V_0 \cos 3\varphi_0 \delta\varphi, \quad (10)$$

振動解に注目し

$$\delta\varphi(t) = e^{-i\omega t} \delta\varphi, \quad (11)$$

とかくと

$$\omega = \sqrt{\frac{9V_0 \cos 3\varphi_0}{2I}}, \quad (12)$$

(15)

φ_0 は $0, \frac{\pi}{3}, \frac{2}{3}\pi$ だから

$$\omega = \sqrt{\frac{9V_0}{2I}} = 2.43 \times 10^{13} \cdot V_0^{1/2} \quad [\text{sec}^{-1}] \quad (13)$$

但し $I = 5.3 \times 10^{-40} [\text{cm}^2 \cdot \text{g}]$ $V_0 : [\text{kcal/mol}]$.

よってメチル基の回転をフォノンとして考えた際の
デ바이温度は

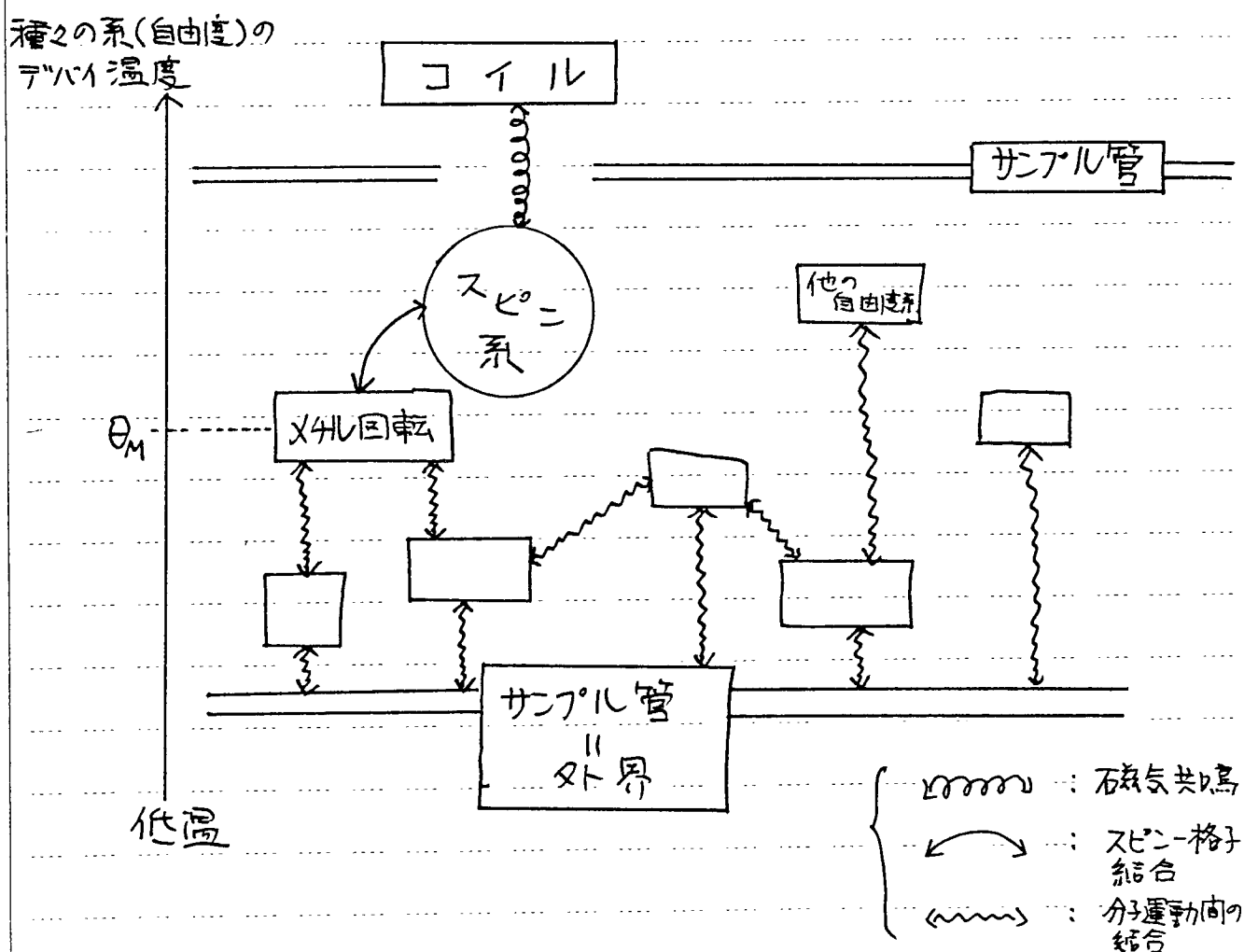
$$k\theta_M = \hbar\omega, \quad (14)$$

$$\text{より } \theta_M = 1.86 \times 10^2 \times V_0^{1/2} \quad [\text{K}] \quad (15)$$

V_0 が 3 kcal/mol とし $\theta_M = 322 \text{ K}$ である。

Ⅲ-3) スピン-格子緩和過程の温度変化

スピン-格子緩和現象における熱の流れは図Ⅱ-1の様な模式図で表わされる



図Ⅱ-1 スピン-格子緩和現象における熱の流れ

図 II-1 において コイルから磁気共鳴によってエネルギーがスピン系に移され、スピン系-メタル基相互作用でメタル基にエネルギーが移り、 ΔE で示した結合により他の自由度(振動系 etc)にエネルギーはふりまかれ、外界に吸収されてゆくと考える。

外界の温度 T_0 と θ_M との関係により、スピノー格子緩和過程は おおまかに以下の4つに区別される。

i) $T_0 \gg \theta_M$ の場合

メタル基に対応するエネルギーを持つフォノンはサンプル内に極めて多く、固体の融解と同じくメタル基は回転障壁に捕捉されなくなる。このときスピン系とメタル基はスピノー回転相互作用で結合する。この相互作用によりスピン系は時間推進

するが、実験的には回転障壁が低く融点の高い結晶においてのみ観測が可能かと思われるが計算上得られる緩和時間は著しく長い。

ii) $T_0 \sim \theta_M$ の場合

メチル基と他の自由度(振動系)との結合は強くメチル基は外界と同じ温度の熱浴として記述してよい。スピン系は双極子相互作用でメチル基=熱浴と結びついている(図 II-2)。メチル基はランダム

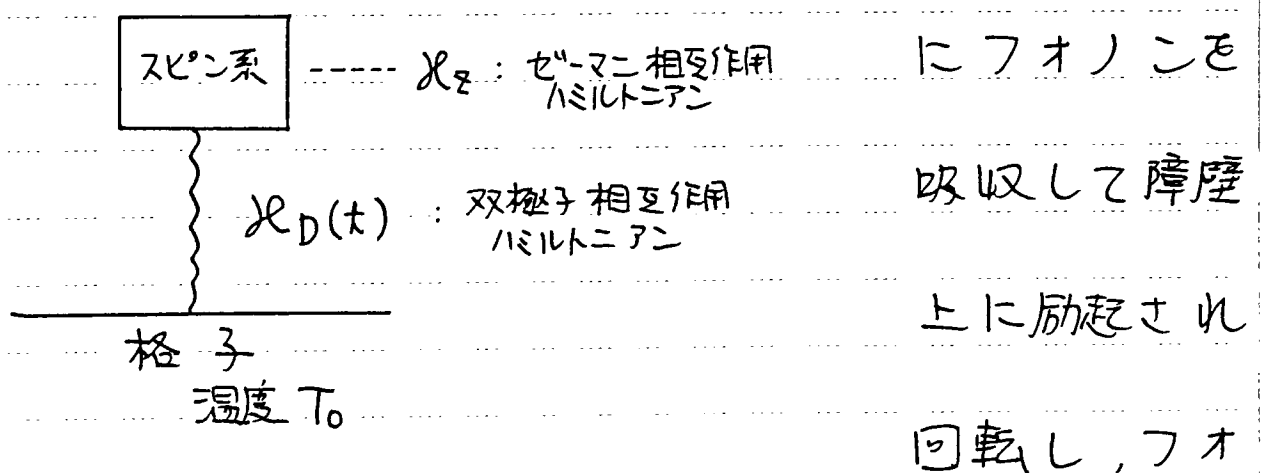


図 II-2 スピン系と格子
CASE ii + iii

て障壁に落ち、しばらく振動して再び励起される。

それは Gauss - Markov 過程で記述されて、メタル基はフォノンというゆさぶりを受けてかたがたして
いる障壁というおねんの中から飛び出して再び落ちて
いるピコピコ玉のようなものとして考えてよい。

この領域を 弱衝突領域 といひ、 T_1 として 式(1-3)と
与えらる。(6)

iii) $T_0 < \theta_M$

もはやメタル基は Markov 連鎖的回転を早く行な
っているとは考えにくい。回転はまだ incoherent な
運動として扱え、いわゆる 強衝突領域 である。ス
ピン系はスピニ系だけで1つの 内部平衡 (スピン温度
で記述される) に達していつて、異なる温度で記述さ

れる外界と双極子相互作用を通じて接触し、スピニ
 温度が外界の温度に近づいてゆく過程として、スピン
 格子緩和が表現される。この場合の T_1 の表式は (ii)
 の場合と同じく 式 (1-3) で与えられる。⁽⁶⁾

iv) $T_0 \ll \Theta_M$

ほとんどのフォノンは凍結していて、メタル基は
 coherent な運動 (tunneling) により 内部交換を行
 っていると考えられる。すなわち、フォノンによ
 るゆさぶりが小さくなったことより、回転準位の対
 称性があらわになり、メタル基の波動関数として

$$\psi = C (AA^* + \lambda E^a E^b + \lambda^* E^b E^a) \quad (16)$$

ではなく

$$\psi_1 = AA^* \quad (17-1)$$

$$\psi_2 = E^a E^b \quad (17-2)$$

$$\psi_3 = E^b E^a \quad (17-3)$$

かふさめしくなる⁽⁸⁾ 対称種間の交換 ($\psi_1 \leftrightarrow \psi_2$ etc)

は tunnel 過程で記述されている。そのような対称種間の交替に伴って スピン系の (メチル基のプロトンにより作られる 3 スピン系の) 対称種間の交替がおこり、スピン系は緩和してゆく⁽⁹⁾。実験的には低い ($< 1 \text{ kcal/mol}$) 障壁を持つメチル基が 50K 以下でこのような挙動を示すと考えられている⁽¹⁰⁾

II-4) アレニウス式によるメタル基回転の記述

II-4-1) 序

実験条件と回転の描象の関係を II-2, 3 に示し、確かに 100-400 K でメタル基の回転に支配されるスピン-格子緩和時間として式(1-3)の適用は妥当である事が分ったが、100-400 K という広い温度領域におけるメタル基の回転運動が式'4 だけで簡単に記述されるという事は必ずしも自明ではない。

アレニウス式と呼ばれる式'4 に対し Eyring 以来色々な人々が微視的な又は理論的な裏づけを行なっている。ここでは式'4 の意味を II-3-ii で考慮した事を踏まえて簡単なモデルにより論ずる。そうする事により、なぜ式'4 が 100-400 K で成立するのか、メ

ケル基の運動が $100-400\text{K}$ で $10^8 \sim 10^{10}\text{sec}$ の相関時間
を持つ事が必然である事が判明した。

II-4-2) ブラウン運動モデル (Kramers 解)

II-3-ii で述べた メタル 基の回転は, ポテンシャルにとらえられている相互作用しない粒子群が格子よりランダムな揺動力, ポテンシャルより力, 摩擦力を受けてポテンシャルを乗り越えていくという表現で良く記述される。Kramers により, そのような粒子群がポテンシャルを乗り越える確率 $P_{A \rightarrow B}$ が計算されていて (11) (図 II-3)

$$P_{A \rightarrow B} = \frac{\omega_A}{2\pi \omega_c} \left[(\gamma^2/4 + \omega_c^2)^{1/2} - \frac{\gamma}{2} \right] \times \exp(-V_0/RT), \quad (14)$$

但し ω_A, ω_c はポテンシャルの底, 頂上を調和振動子近似した時の基準振動数, V_0 はポテンシャルの

高さ, γ は摩擦係数である。

X4ル基の場合, 右廻り, 左廻りの2方向があり

また 25 式より

$$\omega_A = \omega_C = \sqrt{\frac{9V_0}{2I}} \quad (19)$$

$\gamma \rightarrow 0$ (摩擦なし) の極限として, ある配向が

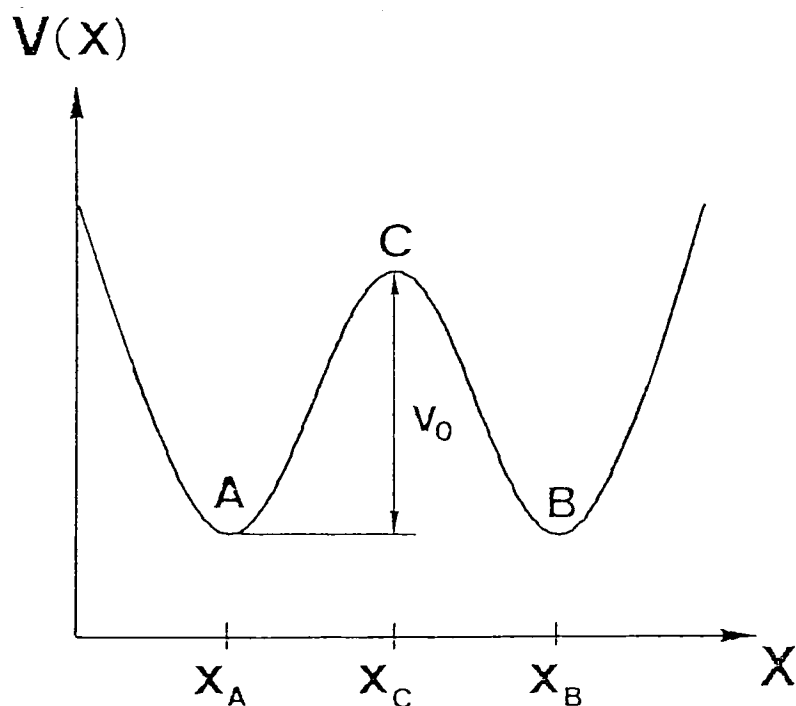


図 II-3 ポテンシャル (Kramer のモデル)

(26)

らある配向に移る(回転する)確率 ν は

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{9V_0}{2I}} \cdot \exp(-V_0/RT) \quad (20)$$

ν と相関時間 τ の間には

$$\tau = \left(\frac{3}{2} \nu \right)^{-1}, \quad (21)$$

という関係があり⁽¹²⁾, これを使えば, メタル基の II

-3-iii のような回転をブラウン運動として取り扱っ

た時の解として

$$\tau = \frac{2\pi}{9} \sqrt{\frac{2I}{V_0}} \exp(V_0/RT), \quad (22)$$

が得られた。これは 式 4 に

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{9} \sqrt{\frac{2I}{V_0}}, \quad (23)$$

$$E_a = V_0, \quad (24)$$

と一致する。

II-4-3 Hopping モデル

II-4-2 とは 全く異なる メタル 基回転の記述として Hopping モデルがある。

ポテンシャルに Φ_0 で捕えられた粒子(メタル基)は Φ_0 でしばらく振動し 過去の履歴を忘れ (Markov 過程), 束縛レベルからポテンシャル上のレベルに飛び上がり, 回転し Φ_{+1} また Φ_{-1} にランダムに落ちる, という記述である (図 II-4)。

この記述にそって $\Phi_0 \rightarrow \Phi_{\pm 1}$ への移動確率を計算する。計算に当って Das⁽¹³⁾ の手法に従った。

ポテンシャル上のエネルギーレベル E_n に関するメタル基は 角速度 ω_n を持ち

$$\frac{1}{2} I \omega_n^2 = E_n, \quad (25)$$

(28)

と、ポテンシャルエネルギーがすべて運動エネルギーになると仮定する。 Φ_0 から Φ_1 に移るのに必要な時間は

$$t = \frac{2\pi}{3} \div \omega_n = \frac{2\pi}{3} \sqrt{\frac{I}{E_n}} \quad (26)$$

レベル n に存在する確率はボルツマン分布より

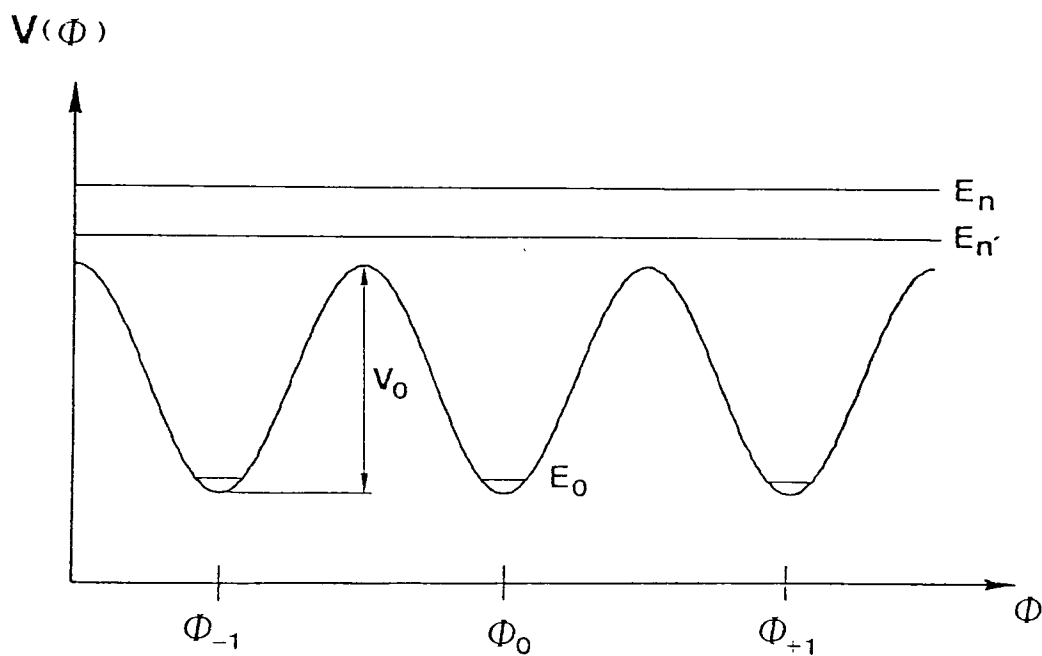


図 II-4 ポテンシャル (Hopping モデル)

(29)

$$P_n = \exp(-E_n / kT) / Z, \quad (27)$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n / kT), \quad (28)$$

で与えられる。

よって単位時間当たりのレベル n を通ったの $\Phi_0 \rightarrow$

$\Phi_{\pm 1}$ 回転の確率 ν_n は

$$\nu_n = P_n \div t = \frac{3}{2\pi Z} \sqrt{\frac{2E_n}{I}} \exp(-E_n / kT). \quad (29)$$

よって V_0 以上のレベル ($n' \sim \infty$) をすべて合計し

た全確率 ν は

$$\nu = \frac{3}{2\pi Z} \sqrt{\frac{2}{I}} \sum_{n=n'}^{\infty} E_n^{1/2} \exp(-E_n / kT), \quad (30)$$

で与えられる。よって相関時間 τ は式 21 と 30

を合わせて考えると多数の指数関数の足し合わせ

(30)

の逆数で与えられ、式'4のような単一の指数関数で実験値が良く説明されている(Ⅲ章参照)のはまったく不思議である。

ポテンシャル直上のレベル n' だけを考慮して $Z = \exp(-E_0/KT)$ とすれば、式'30は

$$U = \frac{3}{2\pi N} \sqrt{\frac{2E_{n'}}{I}} \exp(-E_{0n'}/KT), \quad (31)$$

$$E_{0n'} = E_{n'} - E_0, \quad (32)$$

となり、これはブラウン運動モデルの式'22に一致する。ただし、

$$E_{n'} = V_0 = E_{0n'} \quad (33)$$

として、このように1レベルだけを考えるとブラウン運動モデルと一致するという事は多くのレベルを考

える事は多くの障壁を持つブラウン運動を考える事
と等価である事を示唆しているものと思われる。

多数のレベルを考慮に入れた式' 30 と評価する
為に 回転のハミルトニアン(式6) を対角化してエネルギー
レベルを求めて式' 30 と 21 と計算して 図II-5
に示した。図から分るような数値計算の結果, 多数

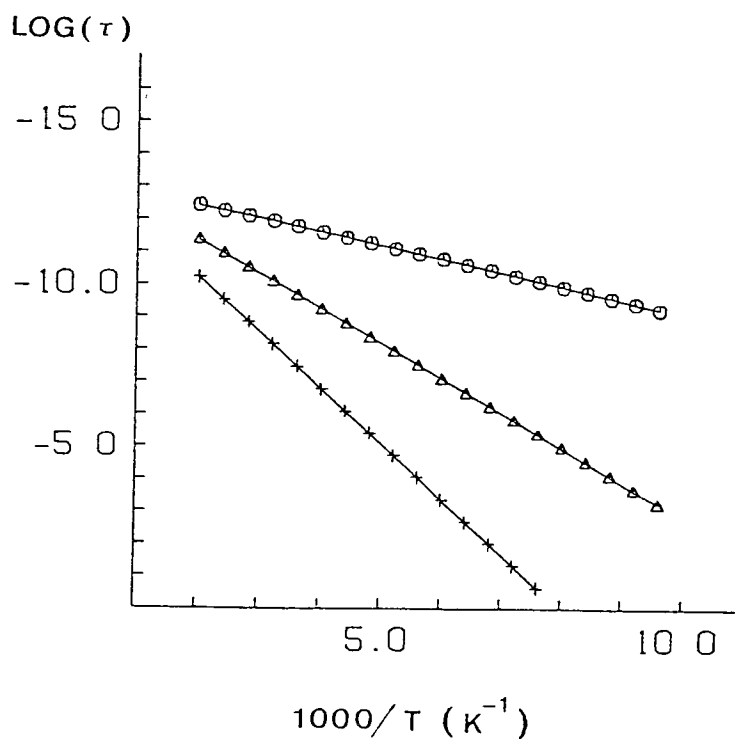


図 II-5

計算された相関
時間の温度依存

性 ① · $V_0 = 2$,

Δ : $V_0 = 5$,

+ · $V_0 = 8$ kcal/mol

の指数関数の和の逆数として得られる τ の温度依存性は 一見 単一指数関数で表わされるように示された。

実際、計算した $\tau \sim$ 温度関係と

$$\tau = \tau_0^{LST} \exp(E_a^{LST} / RT), \quad (34)$$

で τ_0^{LST} , E_a^{LST} をパラメータとして最小二乗 fit させたところ 大変良く fit する事が示された。図 II-5 の実線は最小二乗 fit 直線である。最小二乗 fit パラメータは V_0 及び 式 23 より得られる τ_0 と共に表 II-1 に示した。

以上のように 数 kcal/mol の障壁を持つメタル基の回転の相関時間は単一指数関数で充分良く記述され、しかも、100-400 K で 10^9 sec 付近の値をとる

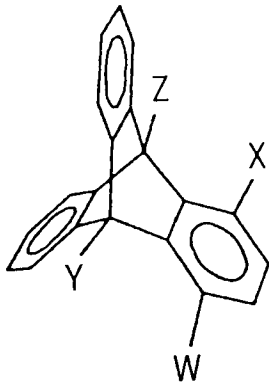
Table II-1 計算された相間時間の温度依存性の最小二乗 fit パラメータ

V_0 /kcal·mol ⁻¹	E_a^{LST} /kcal·mol ⁻¹	τ_0 /10 ⁻¹⁴ s	τ_0^{LST} /10 ⁻¹⁴ s
1.00	0.94	8.64	8.53
2.00	1.90	6.11	5.37
3.00	2.85	4.99	4.01
4.00	3.87	4.32	3.32
5.00	4.91	3.86	3.01
6.00	5.71	3.53	2.60
7.00	6.71	3.27	2.32
8.00	7.84	3.05	2.32
9.00	8.68	2.87	2.12
10.00	9.74	2.73	1.99

すなわち T_1 に大きな影響を与えるという事が簡単な微視的モデルで明らかになった。また実験によって得られる E_a が 回転障壁 V_0 に良く対応している事が明らかになった。

III章 種々の系におけるメタル基の束縛回転

III-1) トリプタセニ系



トリプタセニ分子 (左図) は堅い分子骨格を持つ為に橋頭位 (以下 bh 位と略す) の置換基 (Y と Z) はペリ位置換基 (X と W) に互いに押し付け合っていて、しかも、bh 位にメタル基を導入するとそのメタル基は 3 個のペリ位にかこまれて

ける為 大きくその 3 回軸廻りの回転が束縛される事が知られている。(14)

これらの特徴を利用して、まず 2 つの隣接したメタル基の相関回転の有無を検討した。又、Y の位置のメタル基の回転障壁に対する Z の位置の置換基の影響を検討した。又ペリ位の基

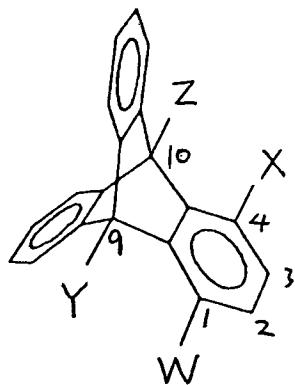
($C=O$, $C-H$, $C-CH_3$) の立体障害についても検討した。bh 位のメチル基の回転障壁は DNMR 法により求め得る位高いと考えられた為、DNMR 法により溶液状態でメチル基の回転障壁を求め、固体状態と溶液状態における分子内回転運動についても検討する。

Ⅲ-1-a) 隣接する 2つのメチル基の相対回転 について

Ⅲ-1-a-1) 序

隣接する 2つのアルキル基が基底状態で歯車様にかみあって立体混雑を避ける、また、歯車様にかみあって回転する事により回転障壁が低くなり有利なという議論が 1971 年⁽¹⁵⁾以来種々のアルキル基の立体効果に対してなされ⁽¹⁶⁾、メチル基に関しては、メチル基の立体的大きさ⁽¹⁷⁾が塩素原子よりも小さく観測される時などにそのような歯車的回転で解釈されてきた⁽¹⁸⁾。しかしメチル基の歯車様回転に対しては種々の反論・疑問があり⁽¹⁹⁾、はっきりとした実験的証拠は未だなかった。そこで 1-MT, 9-MT, 1,9-DMT, 9,10-DMT, 1,4-DMT, TMT の回転障壁を求め

(37)



	W	X	Y	Z
1-MT	CH ₃	H	H	H
9-MT	H	H	CH ₃	H
1,9-DMT	CH ₃	H	CH ₃	H
1,4-DMT	CH ₃	CH ₃	H	H
9,10-DMT	H	H	CH ₃	CH ₃
TMT	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

乙検討した。

Ⅲ-1-a-2) 回転障壁の決定

T_1 の測定結果を図Ⅲ-1 及びⅢ-2 に示した。1-MT の T_1 の 147 K における傾きの変化は相転移によるものだと考えられる。

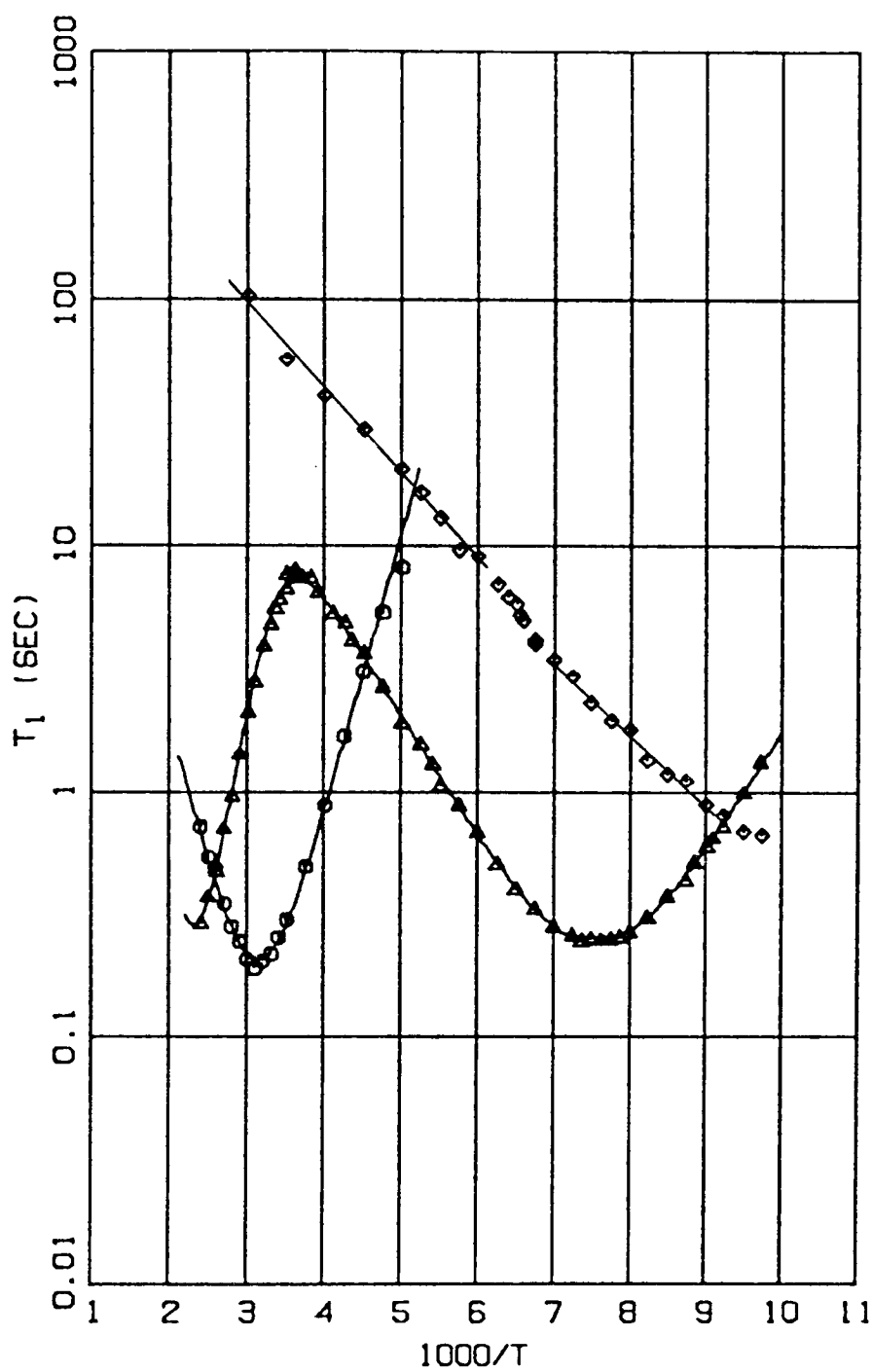
1-MT と 1,4-DMT には式(5)を 9-MT と 9,10-DMT には式(1-4)を 1,9-DMT と TMT には分子内に2種のメチル基がある事より2組の式(1-4)を用いて、 T_1 と最小二乗フィットした。最小二乗フィット曲線を図Ⅲ-1とⅢ-2 に実線を示した。得られた最小二乗フィットパラメータは表Ⅲ-1 にまとめた。

		$10^9 K, s^{-1}$	$E_a, \text{kcal/mol}$	$10^{-13} \tau_0, s$
1-MT	peri		1.62 ± 0.08^b 1.17 ± 0.17^c	
9-MT	bh	6.77 ± 0.27	5.20 ± 0.13	4.4 ± 1.0
1,9-DMT	bh	5.46 ± 0.96	8.47 ± 0.41	0.9 ± 0.6
	peri	6.48 ± 0.12	2.26 ± 0.03	3.1 ± 0.3
1,4-DMT	peri		1.65 ± 0.06	
9,10-DMT	bh	6.78 ± 0.15	6.36 ± 0.07	1.5 ± 0.2
TMT	bh	6.89 ± 1.14	9.06 ± 0.30	0.7 ± 0.4
	peri	8.36 ± 0.18	2.24 ± 0.03	1.4 ± 0.2

^a Error is 2.5σ . ^b Value above 147 K. ^c Value below 147 K.

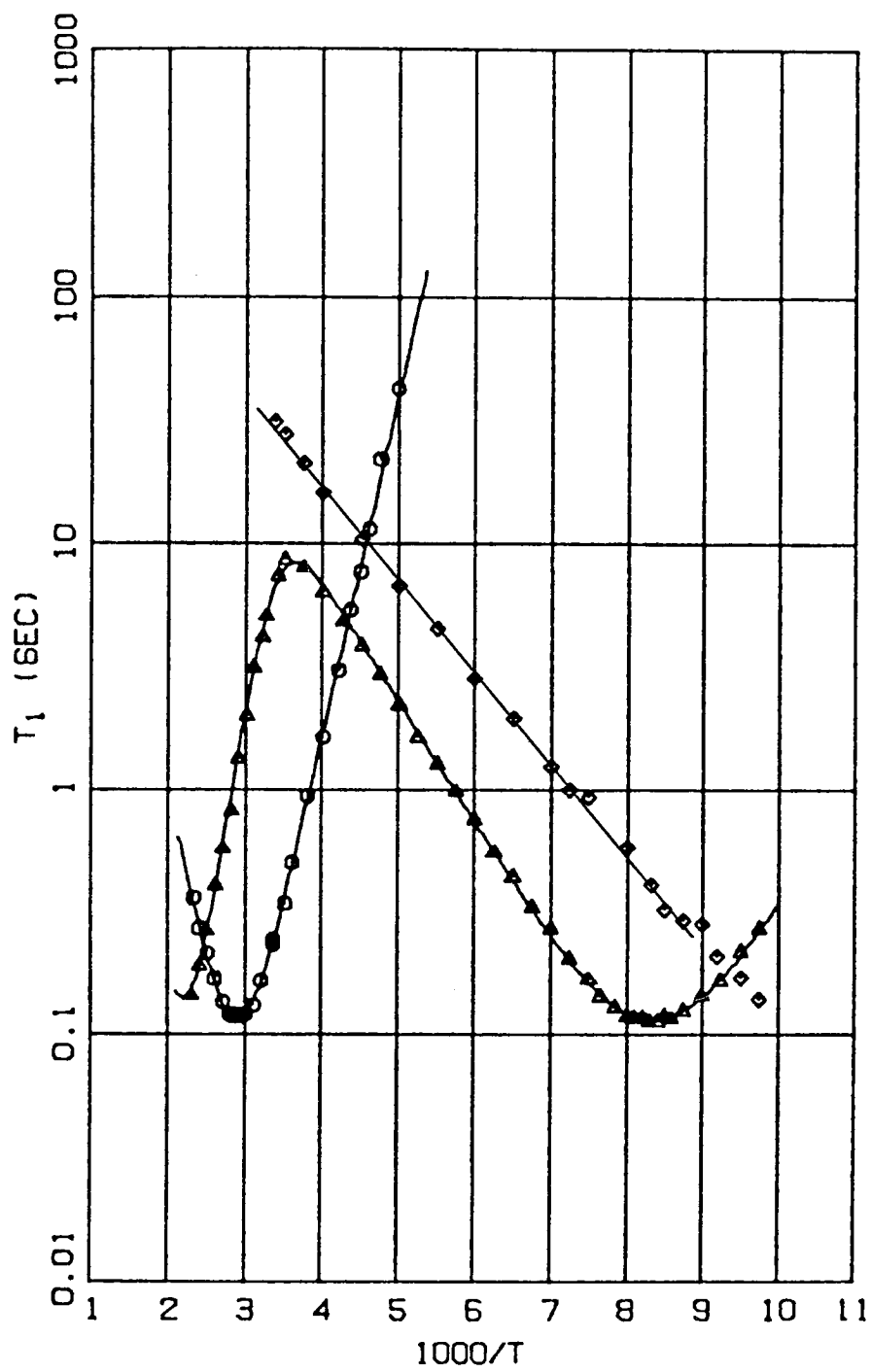
表Ⅲ-1 最小二乗フィット
パラメータ

$$\text{但し } K = \frac{N_{\text{all}}}{N_{\text{CH}_3}} \times C$$



図Ⅲ-1 T_1 の温度依存性

\diamond : 1-MT , \circ 9-MT , Δ 1,9-DMT



図Ⅳ-2 T_1 の温度依存性

◇ . 1,4-DMT , ○ 9,10-DMT , △ TMT

III-1-a-3) 橋頭位メチル基の回転障壁について

橋頭位 (bh 位) メチル基の回転障壁の実測値及び化合物間の差及び経験的分子力場計算 (MMI⁽²⁰⁾)、半経験的分子軌道法計算 (CNDO/FK 法⁽²¹⁾) による回転障壁の計算値の化合物間の差を図 III-3 に示した。

ペリ位水素がメチル基に代わる事により (q-MT → 1,9-DMT, 9,10-DMT → TMT) bh 位のメチル基の

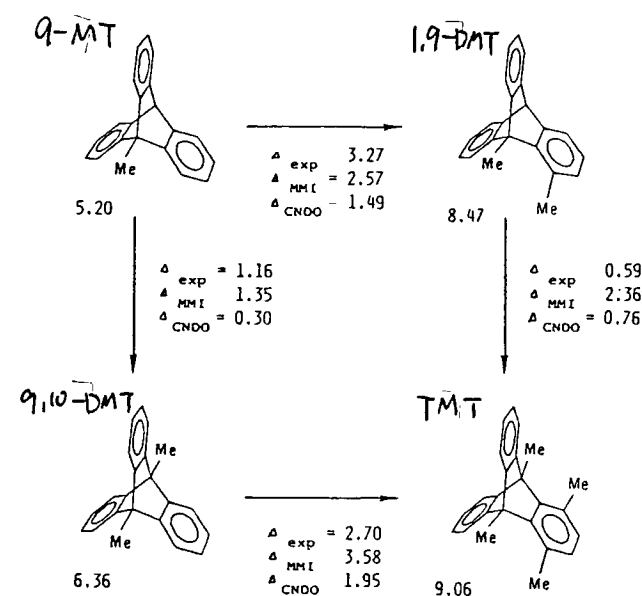


図 III-3 Experimental barriers of bh methyls and the differences among them: the experimental value (Δ_{exp}) and the calculated values by the MMI method (Δ_{MMI}) and by the CNDO/FK method (Δ_{CNDO}). Energies are given in units of kcal/mol.

回転障壁は 3

kcal/mol も増大

してゐる。ペリ

位メチル基とペ

リ位水素の立体

的大きさの比較

は III-1-d において詳しく述べたが、この結果は予想通り ペリ位と bh 位のメチル基は強く押し付けられてゐる事を示している。歯車様回転と隣接メチル基同士で行なうとしたら、まさにこの 1,9-DMT, TMT でこそ行なわれなければいけなかったが、たとえば TMT では ペリ位と bh 位のメチル基の回転障壁が全く異なる、つまり、相関時間が全く異なっている事より、ただちに 歯車様回転は否定される。

MMI 計算より 図 III-4 のような両状態の立体

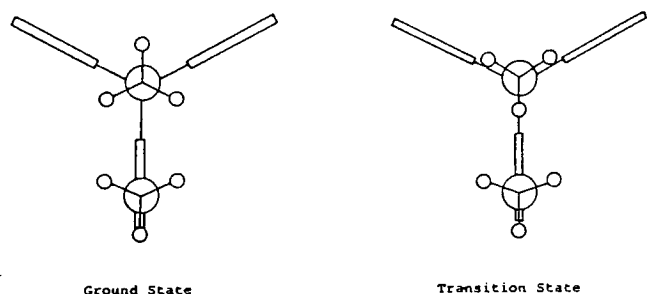


図 III-4 Schematic illustrations of the ground- and transition-state conformations for bh methyl rotation in TMT.

エネルギーの差と

して障壁を得た。

各々の化合物にお

ける障壁の絶対値

は回転の遷移状態の *bh* 位メチル基と *peri* 位の基との非結合性安定化相互作用⁽⁴⁾ の存在により MMI 計算では良く再現出来なかったが、各化合物間の障壁の差はうまく再現している。MMI 計算で隣接メチル基の基底状態が 図Ⅲ-4 の様に歯車様にかみあっているというように計算された点からも、隣接メチル基同士の歯車様回転は否定される。

図Ⅲ-4 の様な基底状態の配座は TMT に対する X線結晶解析によっても⁽²²⁾ 確認された。

上記の非結合性安定化相互作用を評価する為に Fischer と Kollmar のパラメータを用いた CNDO 法により、MMI 計算で求めた座標を用いて回転障壁を計算した所、やはり各々の化合物の絶対値は MMI 計算よ

りも良く再現した(表Ⅲ-2)。しかし各化合物間の差はMMI計算の方が比較的よく再現しているようである。

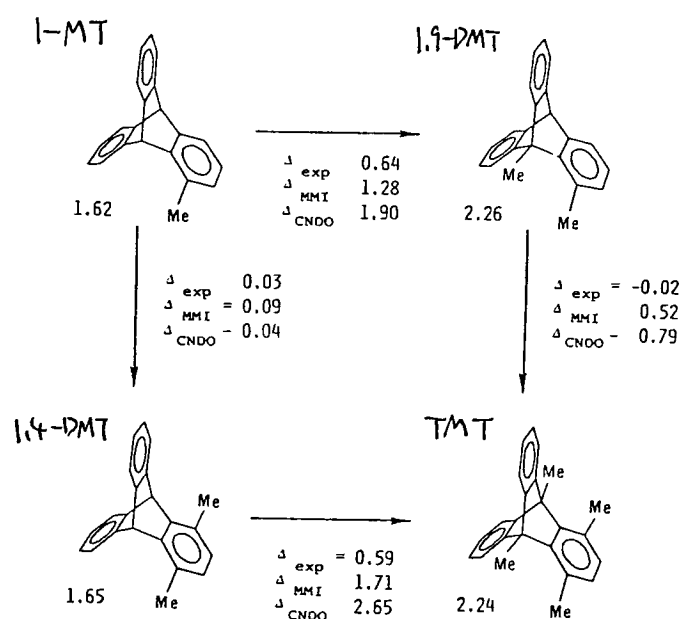
表Ⅲ-2 Intra- and Intergroup Energy Differences between the Transition and the Ground States for the bh Methyl Rotation Calculated by the CNDO/FK Method^a

	q-MT	q,10-DMT	1,9-DMT	TMT
bh Me	2.63	2.90	3.24	3.90
peri C-Me			1.94	2.01
peri C-H	3.18	3.50	2.47	2.77
bh Me...peri C-Me			-0.46	-0.69
bh Me...peri C-H	-1.41	-1.47	-1.13	-1.13
bh Me...others	2.07	1.91	2.06	1.81
others	-0.92	-0.99	-1.08	-0.87
total	<u>5.55</u>	<u>5.85</u>	<u>7.04</u>	<u>7.80</u>
obsd	<u>5.20</u>	<u>6.36</u>	<u>8.47</u>	<u>9.06</u>

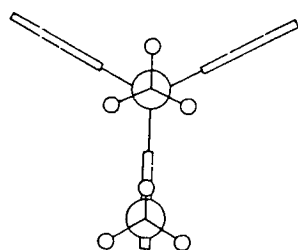
^a Energies are given in units of kcal/mol.

Ⅲ-1-a-4) ペリ位メチル基の回転障壁について

bh 位メチル基と同じく，実測値，その差，MMI，CND0/FK 両計算による差を図Ⅲ-5 に示した。また



図Ⅲ-5 Experimental barriers of peri methyls and the differences among them: the experimental value (Δ_{exp}) and the calculated values by the MMI method (Δ_{MMI}) and by the CND0/FK method (Δ_{CND0}). Energies are given in units of kcal/mol.



図Ⅲ-6 A schematic illustration of the transition state conformation for peri methyl rotation in TMT

た MMI 計算による
る ペリ位メチル基
の遷移状態を図Ⅲ-
6 に示した。

ペリ位メチル基
の回転におけるよ

うな 異なる電子効

果が存在しない為

MMI, CND0/FK 両

計算で割合実測に

近い値が得られてゐる (表Ⅲ-3, 4)。

表Ⅲ-3

Steric Energy Differences between the Transition and the Ground States for the Peri Methyl Rotation Calculated by the MMI Method

steric energy ^a difference	1-MT	1,4-DMT	1,9-DMT	TMT
bond stretching	0.08	0.10	0.22	0.22
angle bending	0.67	0.72	1.55	1.88
torsion	0.00	0.00	0.00	0.00
van der Waals	0.60	0.62	0.87	1.04
others ^b	-0.01	-0.01	-0.02	0.00
total	1.34	1.43	2.62	3.14
Grouped van der Waals ^c				
peri Me...bh C-Me, C-H	0.55	0.56	0.63	0.54
obsd	1.62 ^d	1.65	2.26	2.24
	1.17 ^e			

^a Energies are given in units of kcal/mol. ^b Sum of stretch-bend, torsion-bend, and dipole energies. ^c Intergroup terms of van der Waals energies. ^d Value above 147 K. ^e Value below 147 K.

bh位の元素がメチル基

に代へる事より (1-MT→

1,9-DMT, 1,4-DMT→TMT)

peri位メチル基の回転

障壁は 0.6 kcal/mol 増大

表Ⅲ-4

Intra- and Intergroup Energy Differences between the Transition and the Ground States for the Peri Methyl Rotation Calculated by the CNDO/FK Method^a

	1-MT	1,4-DMT	1,9-DMT	TMT
peri Me	0.60	0.72	1.18	1.67
bh C-H, C-Me	0.96	0.99	2.09	2.47
peri Me...bh C-H, C-Me	-0.45	-0.43	-0.45	-0.33
peri Me...others	0.53	0.36	0.64	0.29
others	-0.26	-0.22	-0.18	-0.03
total	1.38	1.42	3.28	4.07
obsd	1.62 ^b	1.65	2.26	2.24
	1.17 ^c			

^a Energies are given in units of kcal/mol. ^b Value above 147 K. ^c Value below 147 K.

する。これは -1-a-3)

で検討した bh位メチル

基の場合の 3kcal/mol と

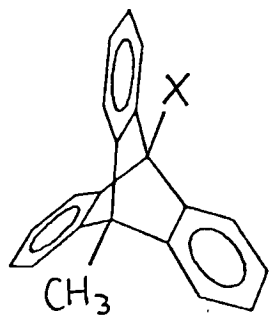
比較した場合に 大変小

さいといへる。これらの点については Ⅲ-1-d

詳しく述べる。

Ⅲ-1-b) 遠隔置換基の立体効果について

図Ⅲ-3で 9-MT と 9,10-DMT の bh 位メチル基の回転障壁を比較すると、一方の bh 位のメチル基の回転障壁が今一方の bh 位の基の大きさに大変影響を受けている事が分る。このような分子内運動をしている点より遠い所から立体効果が及ぼされるといふのは大変まれな事例であり、⁽²³⁾ この効果の強度や性質をさらに詳しく検討した。



ClT ; X = Cl

BrT ; X = Br

今一方の bh 位にメチル基とほぼ同程度の van der Waals 半径⁽²⁴⁾ を持つ塩素, 臭素を導入した ClT BrT を合成し, T_1 を測定し (図Ⅲ-7-a,b), 式(1-4) により回転障壁を決定した。得られたパラメータを 表Ⅲ-5 にまとめた。比較のために $9-MT$, $9,10-DMT$ の値も並列して記した。

表Ⅲ-5 Best-Fit Parameters of the T_1 Data

	$10^9 K, s^{-1}$	$E_a, kcal/mol$	$10^{-13} \tau_0, s$
$9-MT$	6.77 ± 0.27	5.20 ± 0.13	4.4 ± 1.0
$9,10-DMT$	6.78 ± 0.15	6.36 ± 0.07	1.5 ± 0.2
ClT	7.35 ± 0.41	6.42 ± 0.16	1.2 ± 0.4
BrT	5.52 ± 0.13	6.08 ± 0.08	2.8 ± 0.4

^a Error is 2.5σ .

$$k = \frac{N_{cl}}{N_{Me}} \times C$$

得られた回転障壁は確かに $9-MT$ の $5.20 kcal/mol$ よりもいずれも $1 kcal/mol$ 程度大きく, やはり bh 位の Cl , Br の立体的大きさがトリプタセコの分子骨格を伝わり, 今一方の bh 位のメチル基の回転障壁を

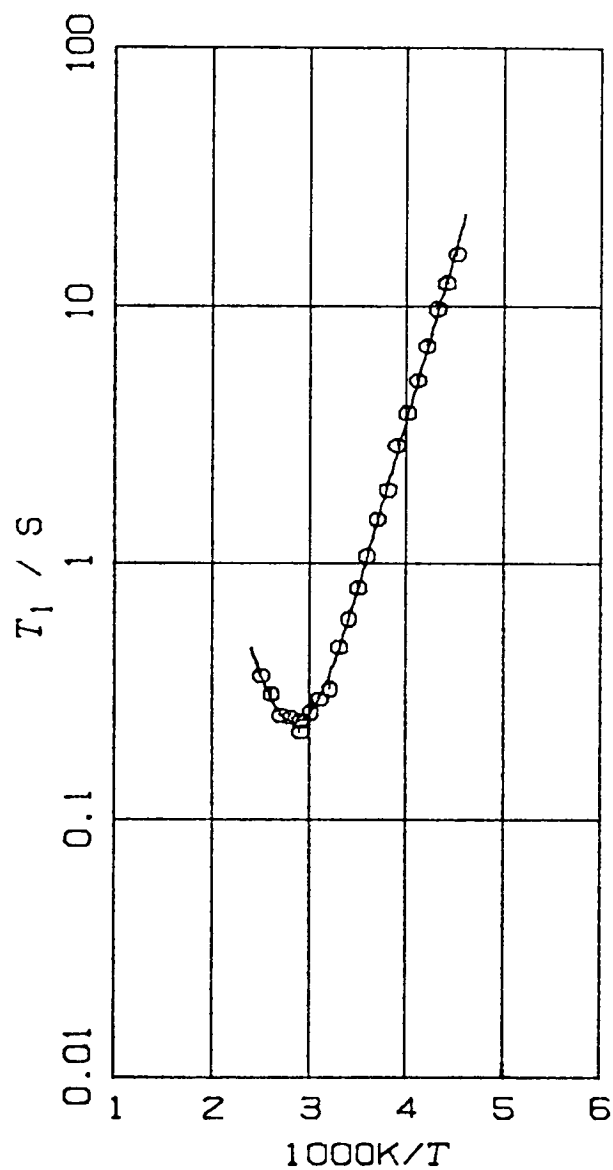
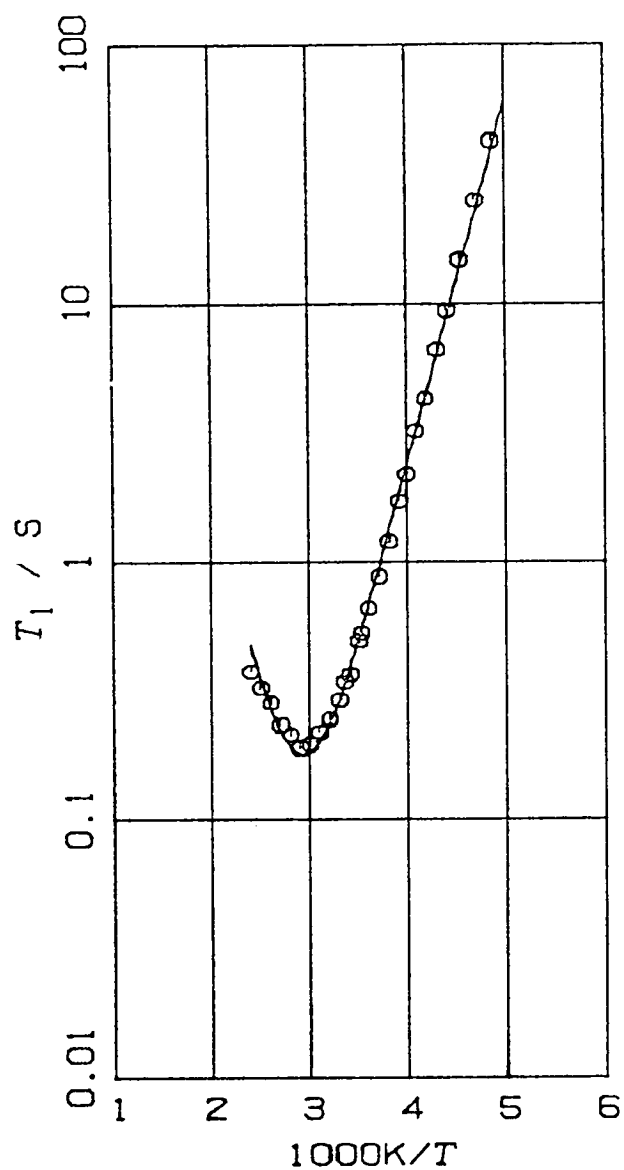


図 Ⅲ-7-a

 T_1 の温度依存性 C_2T

図 Ⅲ-7-b

 T_1 の温度依存性 BrT

高めるに致ったのだ"という事が示された。その強度は $\text{Cl} \sim \text{CH}_3 > \text{Br} \gg \text{H}$ の順であつた。

bh 位の置換基の立体的大きさの目安として、各々の基の van der Waals 半径を考える。メチル基に対しては Charton の minimum size ⁽²⁵⁾ と呼ばれる値 1.72 \AA を考えると、その順序は $\text{Br} (1.85 \text{ \AA}) > \text{Cl} (1.75) \sim \text{CH}_3 (1.72) \gg \text{H} (1.20)$ となり、測定された順序とは完全には一致しない。

MMI 計算によると、9-MT よりも 1 kcal/mol 程度大きな回転障壁は良く再現したが、9,10-DMT, BrT, ClT の間の大さの順序は、実験値の順序とは一致せず $\text{Br} > \text{CH}_3 > \text{Cl} \gg \text{H}$ の順であつた。

実験による順序 ($\text{Cl} \sim \text{CH}_3 > \text{Br} \gg \text{H}$) を考える為に

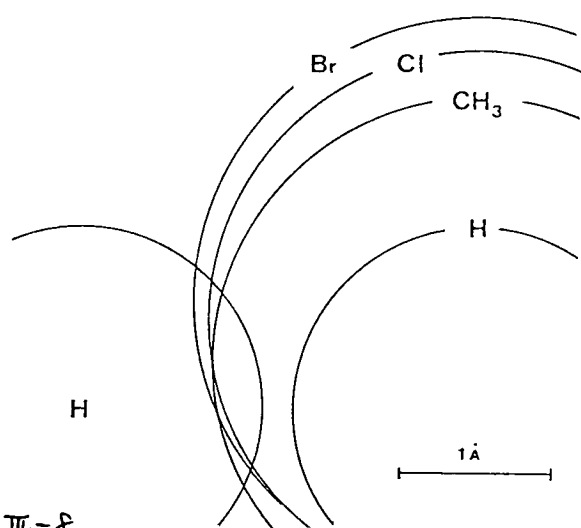


図 III-8

Schematic depiction of the van der Waals surfaces and relative positions of atoms around the bridgehead region.

bh位の基及びペ

リ位の元素も各

々の van der Waals

半径を持つ同と

して表わしたの

が 図 III-8 であ

る。図 III-8 より Br も Cl も CH₃ も ペリ位の元素
にとっては ほとんど同じ大きさを感じられ、この
ペリ位元素と bh 位の置換基との立体反発が今一
の bh 位のメチル基まで伝わっていくという機構によ
る bh 位のメチル基の回転障壁の変化を考えると、実
験値が 0.3 kcal/mol の幅におさまっている事は、良
く納得出来る。

置換基の立体的大きさを球として表現できるか、
という点や、分子間力の違いなどの複雑な効果が、
実験の—見不思議な置換基効果の順序に効いている
ものと思われる。しかし、そのようなささいな障壁
の差 ($\sim 0.3 \text{ kcal/mol}$) を除くと、この実験により
興味深い遠隔置換基効果の機構は充分に解明され、
MMI 計算もこのような立体効果の検討に有効な手
段となり得る事が証明された。

Ⅲ-1-C) 固体状態と溶液状態における CH_3 メチル基の回転障壁について

分子内運動を議論する際に分子間力の大きさや効き方の評価は非常に重要である。また、溶液状態と固体状態における分子内運動の違いそのものにも大変興味を持たれる。そこで TMT の固体状態における回転障壁 9.06 kcal/mol は溶液状態で DNMR 法による解析を可能にするだろうと考えて ^1H の線形を 400 MHz の装置を用いて $-60^\circ\text{C} \sim -100^\circ\text{C}$ 近数度刻みで測定した。測定された交換により広幅化及び分裂したメチル基のスパートルをメチル基の回転速度⁽²⁶⁾をパラメータとして、プログラム DNMR5⁽²⁶⁾ により fit して、回転速度の温度依存性を得た (図 Ⅲ-9)。

(54)

k/sec^{-1}

200

100

50

20

5.0

5.5

$1000K/T$

得られた回転速度

の温度依存性に対し

て式(4)を用い、 E_a

を得た ($E_a = 7.5 \pm$

0.5 kcal/mol)。

Andrew と Rawson

ら⁽²⁷⁾により溶液

図 III - 9

での回転障壁が

TMTの6位メチル基の溶液状態におけるプロトンの交換速度の温度依存性。

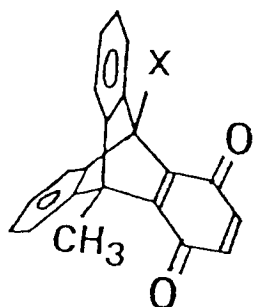
142 K での CD_2H

のスペクトル

の分裂により

検討されてい

る MTQ を含



MTQ . $X = \text{H}$

DMTQ $X = \text{CH}_3$

成し T_1 測定により固体での回転障壁を求めた。DMTQ も合成し測定した (図 III-10)。式 (1-4) による最小二乗 fit パラメータを III-6 にまとめた。

表 III-6 T_1 の最小二乗 fit パラメータ

	$C, 10^9 \text{ sec}^{-2}$	$E_a, \text{kcal/mol}$	$\tau_0, 10^{-12} \text{ s}$
MTQ	1.40 ± 0.03	6.16 ± 0.08	1.6 ± 0.2
DMTQ	2.28 ± 0.05	6.54 ± 0.10	2.3 ± 0.4

DMTQ の溶液状態での回転障壁を得る為に THF d_8 中 測定周波数 100 MHz で 149 K 迄冷却して測定したが、半値半巾 15 Hz の 幅広い スペクトルが得られただけであった。そこで AB スピン系で広く行なわれている 融合温度より 活性化エネルギーを求める方法を (28)

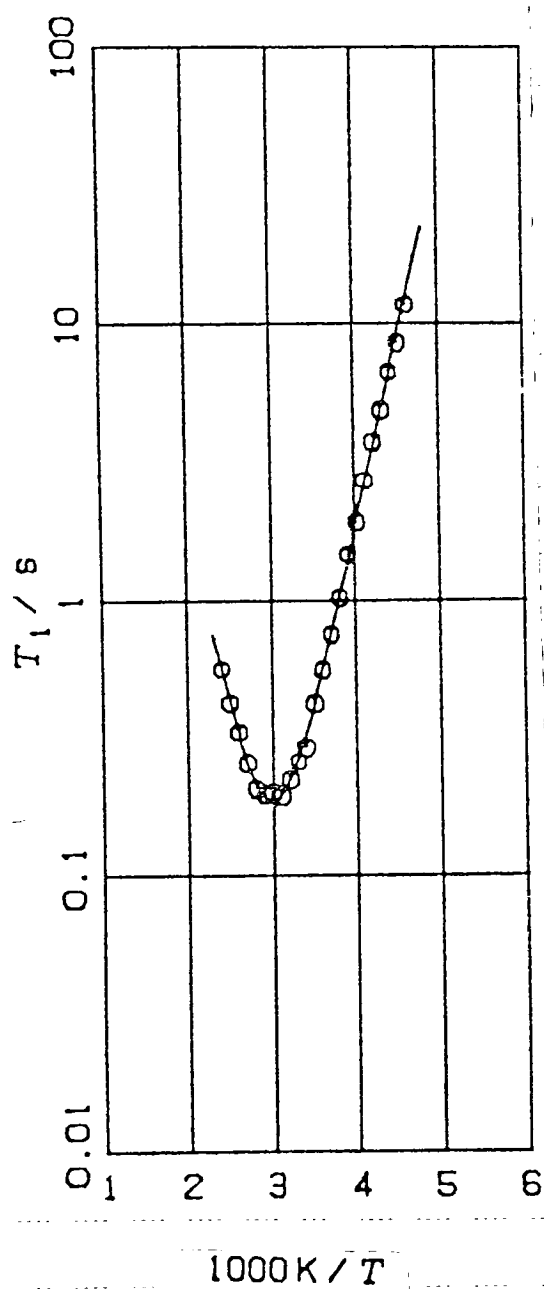


図 III-10-a

 T_1 の温度依存性

MTQ

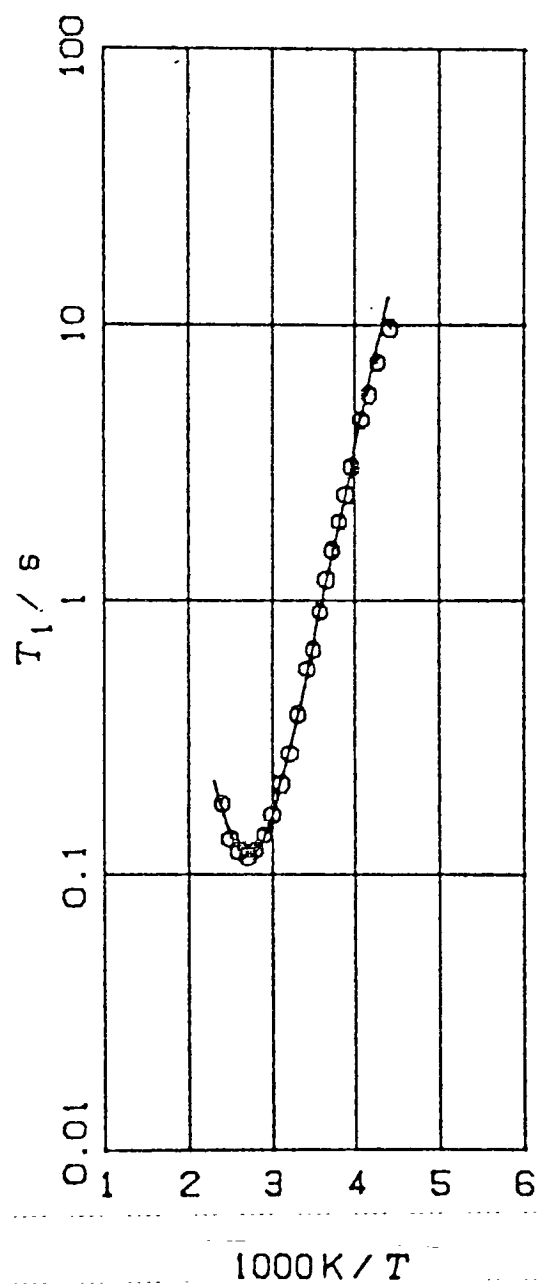


図 III-10-b

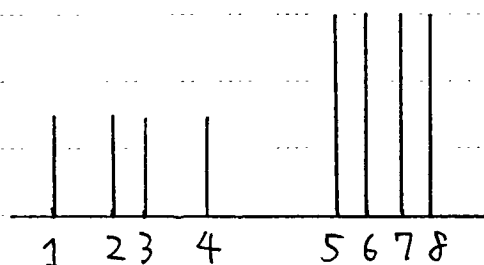
 T_1 の温度依存性

DMTQ

(57)

AB₂ スピン系において開発した。

AB₂ スピン系の線形 $I(\omega)$



は 3つの部分より成立して
いて (29)

$$I(\omega) = I_1(\omega) + I_2(\omega) + I_3(\omega). \quad (35)$$

$I_1(\omega)$ は スピンの z 成分が $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ の間の遷移, $I_2(\omega)$ は $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, $I_3(\omega)$ は $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ の間の遷移に対応し, 上の模式的な AB₂ スピン系の吸収線において, 各々

$$I_1 \quad 1, 6$$

$$I_2 \quad 2, 3, 5, 7$$

$$I_3 \quad 4, 8$$

に対応する。通常 線形の融合の定義として

(58)

$$\left. \frac{d}{d\omega} I(\omega) \right|_{\omega_0} = 0, \quad (36)$$

があるが、 AB_2 系での式7は解析的には解けず、

$$\left. \frac{d}{d\omega} \{ I_1(\omega) + I_2(\omega) \} \right|_{\omega_0} = 0, \quad (37)$$

を実用上の融合と考えて解き、求めた交換速度をアイソグ型の式'に代入して

$$\Delta G^\ddagger = 1.987 \cdot T_c \left(21.88 - \frac{1}{2} \ln \frac{\frac{2\delta}{\delta_1} \delta^2 + 3J^2}{T_c^2} \right),$$

[cal/mol] (38)

但し δ : ミカルシフト差 [Hz], J : スピン-スピン結合定数 [Hz], T_c : 融合温度

が得られた。

DMTQの溶液におけるメチル基の回転障壁をおめ

る為、MTQ で分っている⁽²⁷⁾ $\delta = 47 \text{ Hz}$ 、 $J = -12 \text{ Hz}$ を DMTQ にも仮定し、 $T_c = 149 \pm 10 \text{ K}$ と仮定するならば式(3)より $\Delta G^\ddagger = 6.9 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ と求められた。

以上の結果を 表 III-7 にまとめた。

表 III-7 TMT, MTQ, DMTQ における $\text{bh} \times \text{CH}_2$ 基の回転障壁 $[\text{kcal/mol}]$

	固体状態	溶液状態
TMT	9.06 ± 0.30	7.5 ± 0.5
MTQ	6.16 ± 0.08	$7.2 \pm 0.3^{(27)}$
DMTQ	6.54 ± 0.10	6.9 ± 0.5

MTQ, DMTQ 共に溶液状態における回転障壁はさほど厳密に求められたものではない事を考えれば, MTQ, DMTQ においては, 固体, 溶液両状態におけるメチル基の回転障壁は変わらないと言える。すなわちメチル基の回転の様子は変わらないという事が示唆された。TMT においては明らかに溶液においてメチル基の回転障壁が 1 Kcal/mol 程度低くなっている。これは固体において分子間力により禁止されていたベンゼン環のゆがみが溶液において可能になったことより, メチル基の回転が容易になったのた^とと考えられる。MTQ, DMTQ においてはメチル基の回転の遷移状態の立体的混雑がベンゼン環のゆがみを必要とするほどには厳しくない為に, 溶液-固体で

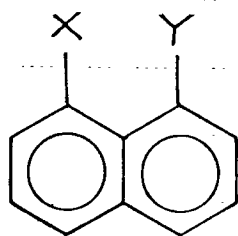
さほど メチル基の回転に変化がないのた^と考えら^れ
る。

Ⅲ-1-d) メチル基の回転に対するパリ位置換基効果について

これまで検討してきたトリプタセコの β 位のメチル基の回転障壁と比較すれば、パリ位の基 $-H$, $=O$, $-CH_3$ の立体障害の大きさの順序は $-H \lesssim =O \ll -CH_3$ となっている事が分り、これは各々の基の van der Waals 半径の順序 $H (1.20 \text{ \AA}) < =O (1.50) < CH_3 (1.72)$ に一致する。酸素による立体障害についての研究例はほとんどメトキシ基の立体障害として報告されたものであるが、メチル基の立体障害と比較して、系により結果がまちまちである。⁽³⁰⁾ トリプタセコにおいて始めて $=O$ を $-CH_3$, $-H$ に比較して明らかな結果を得る事が出来た。

bh位のメチル基の回転障壁は、peri位の基がH→CH₃と変わると3 kcal/molも増大するのに対して、peri位メチル基はbh位の基がH→CH₃と変わっても0.6 kcal/molしか増大しない。これは、peri位のメチル基はbh位の反対側に回転の遷移状態を逃げて立体反撥を緩和出来るのに対して、bh位のメチル基は3方からperi位の置換基にとりかこまれているやえに、回転の遷移状態でそのような結合角の变化による立体障害の緩和が行なわれないう事によるのであろう。

Ⅲ-2) ナフタレニ系



ナフタレンのX,Yの位置はパリ位と呼ばれ,互いに大変近接してい

て,置換基Xの分子内回転は置換基

Yの大きさや向きに大変影響を受ける事が種々の置換基X,Yを持つナフタレンについて研究されてい

る。(31) ところが最も基本的かつ重要な置換基である

メチル基については二,三の研究しか行なわれてい

ない。(32) そこでパリ位のメチル基の回転に対するパ

リ位置置換基の立体効果を検討する為に以下の5種類

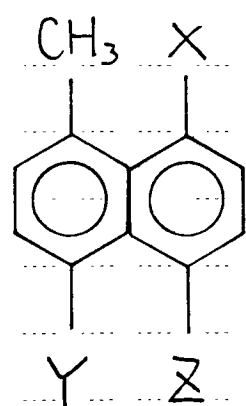
のメチルナフタレニにおけるメチル基の回転障壁を

求めて検討した。パリ位の立体効果としては既にⅡ

ー1のトリブタセニ系においても検討したが,その

(65)

結果も含めて論ずる。更に結晶状態で TMN, BrN, ClN が, 特に BrN と ClN が 大変低い分子全体平面内回転障壁を持つことも明らかになったが, これについても若干考察する。



	X	Y	Z
1,5-DMN	H	H	CH ₃
1,8-DMN	CH ₃	H	H
TMN	CH ₃	CH ₃	CH ₃
BrN	Br	H	H
ClN	Cl	H	H

Ⅲ-2-a) 実験結果と解析

Ⅲ-2-a-1) T_1 測定結果

1,5-DMN, 1,8-DMN, TMN の T_1 の温度依存性を図

Ⅲ-12 に, BrN を Ⅲ-13 に, ClN を Ⅲ-14 に示した。

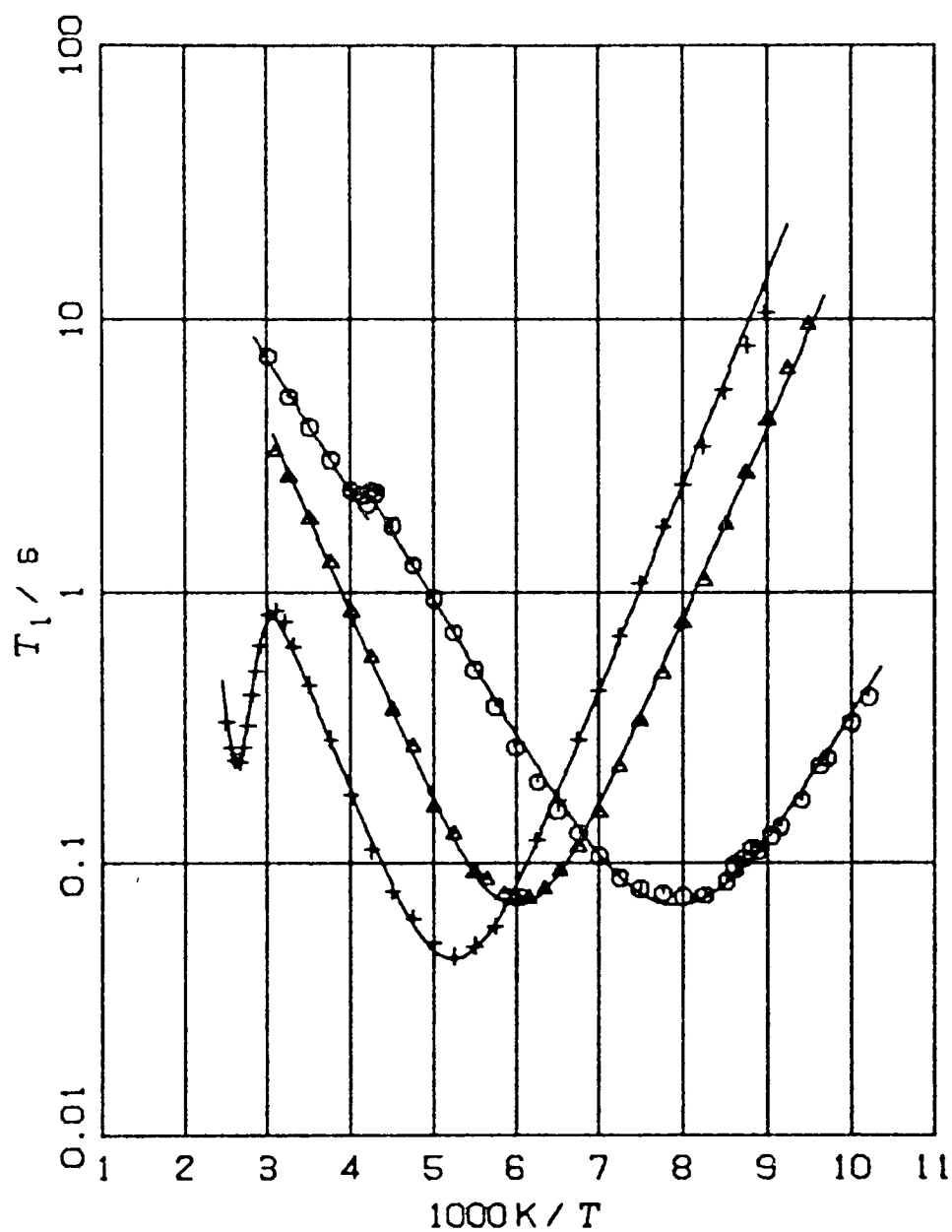
1,5-DMN, 1,8-DMN, TMN の T_1 曲線は各々の T_1 極小値に対して対称的である。1,5-DMN の T_1 曲線の 240 K

における不連続は相転移によるものと考えられる。

TMN の 190 K 及び 380 K における 2 つの T_1 極小値は 2 種の分子運動が緩和を担っている事を示唆してい

る。BrN, ClN の T_1 曲線は単一の分子運動が緩和を担う場合に特徴的な V 字対称形 T_1 曲線と異なり重なり

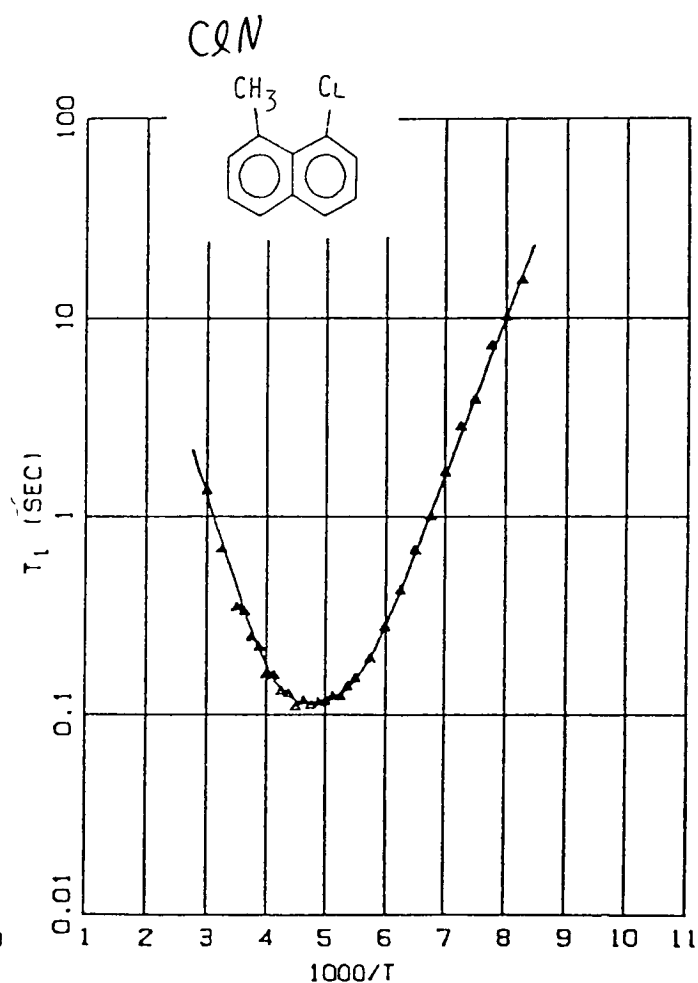
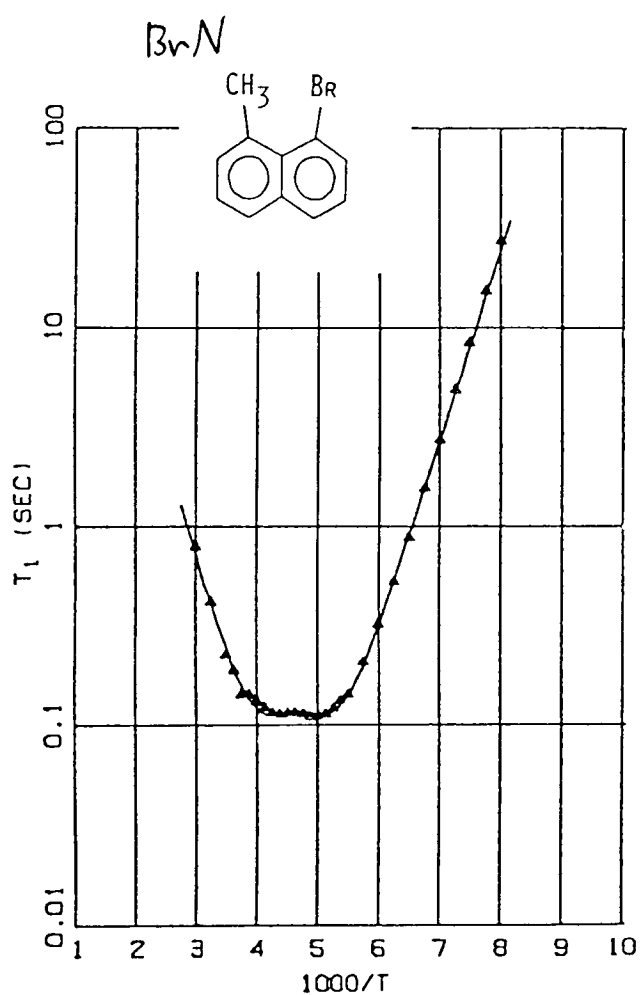
りあった 2 つの極小又は幅広い極小を持つ非対称な曲線として観測された。すなわち BrN, ClN では χ



図Ⅲ-12 T_1 の温度依存性

○ ; 1.5-DMN , △ ; 1.8-DMN , + ; TMN

(68),



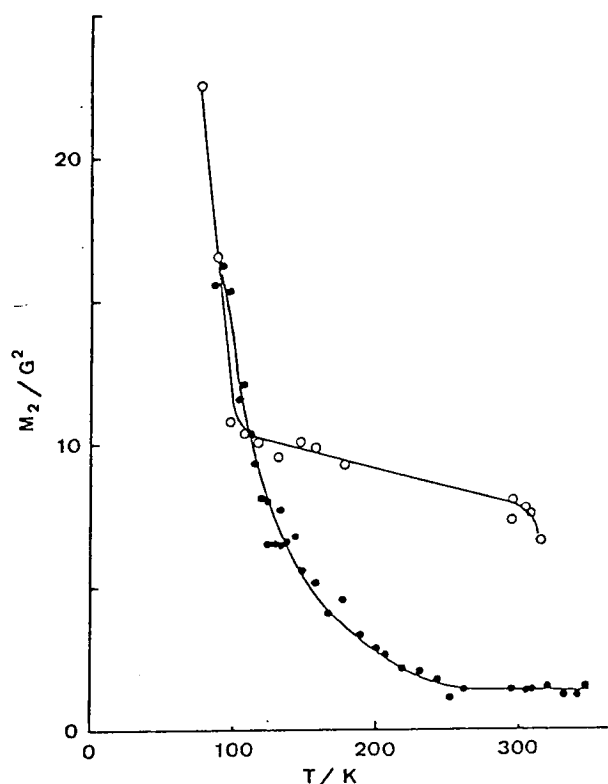
図Ⅲ-13 BrNのT₁の
温度依存性

図Ⅲ-14 ClNのT₁の
温度依存性

メタル基の回転と同程度の時間, 空間尺度を持つ運動がメタル基の回転運動と複合して T_1 に寄与している事が示されている。一体どのような分子運動が結晶中でおこっているのかを調べる為に ^1H の線形の二次能率の温度依存性及び ^{13}C -NMR スペクトルを測定し検討した。

Ⅲ-2-a-2) 二次能率測定結果と解析

測定し補正した⁽³³⁾二次能率 (M_2) の値を図Ⅲ-15に示した。1,8-DMN は 100K から融点直下の 338K までほぼ δG^2 の平坦な値を示し, 単一の分子運動, す



なわち, メチル基の分子

内回転をしている化合物

物に特徴的な振舞いで

している。一方, BrN

の M_2 の値は 77K での

15.9 G^2 から温度を上げ

るに従ってだんだんと

250K の 1.3 G^2 まで下

っている。1,8-DMN

図Ⅲ-15 1H M_2 の温度依

存性

○ ; 1,8-DMN

● ; BrN

の M_2 に比較して BrN の M_2 は大変大きく減少しており、このような小さい (1.3 G^2) 二次能率はメタル基の回転と同程度の障壁をもつ分子全体の運動の結果だと考えられた。

運動のない場合の 1,8-DMN の M_2 は van Vleck の式⁽³⁴⁾ に X-線結晶解析の結果を⁽³⁵⁾ 代入して求めた。

7 Å 以上離れた水素の分子間の寄与は Smith の近似式⁽³⁶⁾ を用いて求めた。 BrN の X 線結晶解析は無秩序な散乱を与え、解析出来なかった⁽³⁷⁾ ので 1,8-

DMN のメタル基の 1 を Br に代えて M_2 の計算を行なった。 M_2 に対する Br の寄与は小さい為に無視した。 BrN の分子全体の運動として 2 のモデルを考えて M_2 を計算した。すなわち (i) 分子平面内

表Ⅲ-8

1,8-DMN と BrN における

 M_2 の実測 及び 計算値 (G^2)

回転 (ii) 等方的

運動である。(i)に

	Methyl	Molecule	Intra-molecular	Inter-molecular	Total	Exptl.
1,8-DMN	Rigid	Rigid	18.3	4.1	22.4	22.0
	Rotation	Rigid	6.2	3.3	9.5	8.0
BrN	Rigid	Rigid	12.0	3.4	15.4	15.9
	Rotation	Rigid	4.9	2.8	7.7	
	Rotation	In-plane rotation	1.6	0.1	1.7	1.3
	Rotation	Isotropic rotation	0.0	0.1	0.1	

よる M_2 の減少はGutowsky と Pake⁽³⁸⁾

に従って計算した。

種々の M_2 の計算値 及び実測値と表Ⅲ-8 に示した。

1,8-DMN の M_2 の実測上最低値 ($22.0 G^2$) はまだ一定になつてはいないようだが、運動のない場合の計算値 ($22.4 G^2$) と良く一致し、また、100-330 K の一定値 ($8 G^2$) はメチル基が回転して $^1H-^1H$ の双極子相互作用が平均化してゐるとした際の計算値 ($9.5 G^2$) と良く一致してゐる。すなわち、1,8-DMN においてはメチル基の回転のみが 1H NMR 測定でとら

えられていゝと考えられる。

一方、BrNにおいては観測値 1.3 G^2 はメチル基の回転 + 分子全体の平面内回転を考えた際の計算値 (1.7 G^2) に良く一致して、また、77Kでの実測値 (15.9 G^2) は運動のない場合の計算値 (15.4 G^2) に良く一致している。すなわち BrN を ^1H -NMR の時間空間尺度で見るとメチル基と分子全体が同程度の運動をしていゝように見える。

(74)

III-2-a-3) 固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトル⁽³⁾

M_2 の測定及び解析により示唆された BrN 分子の分子平面内回転は固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの一般に powder pattern と呼ばれる線形に以下のような影響を与えたと考えられる。つまり、各々の線形の線中の逆数よりも短い相関時間を持つ分子平面内回転が存在するのなら、 ^{13}C 化学シフトテンソルの回転軸に垂直な成分は平均化して観測され⁽³⁹⁾、その結果、回転軸が本当に分子平面に垂直かどうか分る。もしも分子運動が等方的ならば powder pattern は MAS 法を併用して得たスペクトルに本質的に一致するはずである。この様に固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルを測定する事により BrN の分子全体の運動が

等方的か、それとも異方的か、異方的だとしたら回転軸は分子に対してどのような関係にあるのかを検討出来ると考え測定を行なった。

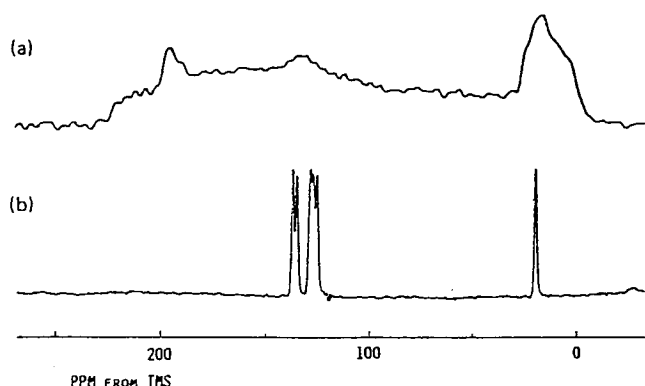


図 III-16 ^{13}C spectra in 1,5-dimethylnaphthalene. (a) Without magic-angle sample spinning. (b) With magic-angle sample spinning.

各々の化合物の室温

での powder pattern 及び

MAS 法を併用して得

られたスペクトルは図

III-16~20 に示した。

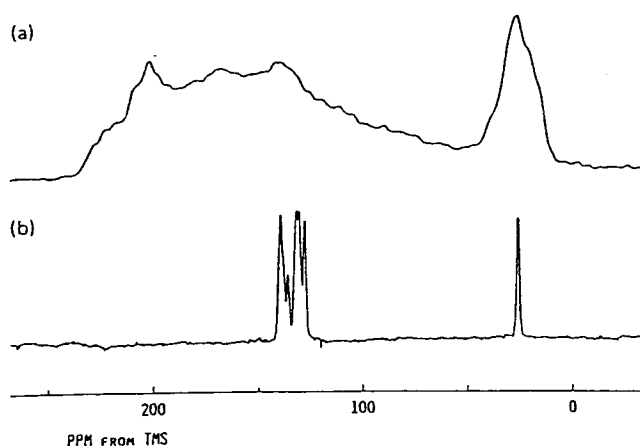


図 III-17 ^{13}C spectra in 1,8-dimethylnaphthalene (a) Without magic-angle sample spinning. (b) With magic-angle sample spinning.

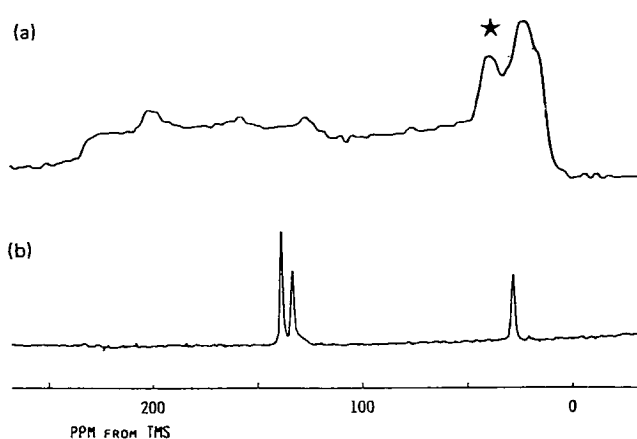
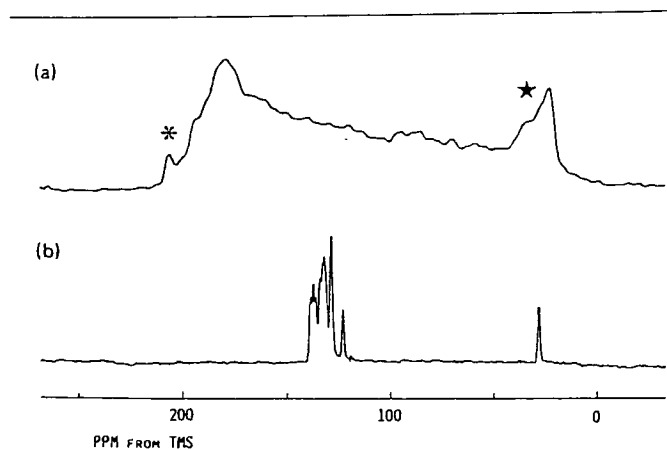
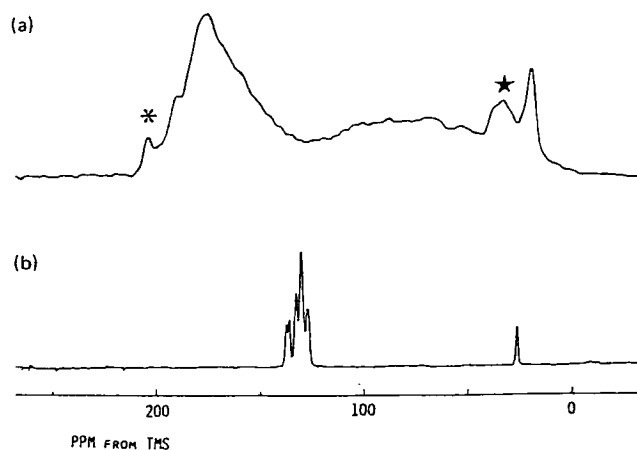


図 III-18 ^{13}C spectra in 1,4,5, and 8-tetramethylnaphthalene. (a) Without magic-angle sample spinning. (b) With magic-angle sample spinning. The origin of the peak marked with * is unknown at present.



Ⅲ-19 ^{13}C spectra in 8-bromo-1-methylnaphthalene. (a) Without magic-angle sample spinning. (b) With magic-angle sample spinning. The peak marked with * denotes a spurious noise. The origin of the peak marked with * is unknown at present.



Ⅲ-20 ^{13}C spectra in 8-chloro-1-methylnaphthalene. (a) Without magic-angle sample spinning. (b) With magic-angle sample spinning. The peak marked with * denotes a spurious noise. The origin of the peak marked with * is unknown at present.

MAS法を併用して得られたスペクトルの等方的化学シフト値は CDCl_3 溶液中のケミカルシフトと共に表Ⅲ-9 に示した。帰属は溶液状態で既に行なわれていたもの⁽⁴⁰⁾ はそれを参考にして行なった。固体⁽⁴¹⁾ における四級炭素選択スペクトルも用いた。

1,5-DMN, 1,8-DMN, TMN と BrN, ClN の powder pattern (スペクトル a) は全く様相が異なり BrN, ClN では 軸対称スペクトルの重なりとして得られてい

表Ⅳ-9

 ^{13}C Chemical shifts in CDCl_3 solution and in the solid state (ppm from TMS).

	Protonated carbons			Nonprotonated carbons		
	in CDCl_3	solids	Assignment	in CDCl_3	solids	Assignment
1,5-DMN	126.1	127.2	C-2,8	134.5	135.5	C-1,5
	125.1	126.0	C-3,7	132.5	133.6	C-9,10
	122.2	124.0	C-4,6			
	19.7	20.1	Me			
1,8-DMN	129.2	130.1	C-2,7	135.2	137.6	C-1,8
	124.8	126.1	C-3,6	132.9	133.9	C-9
	127.7	128.8	C-4,5	135.4	136.5	C-10
	25.6	25.9	Me			
TMN	128.8	131.3	C-2,3,6,7	135.3		C-1,4,5,8
	26.3	27.6	Me	133.8	136.6	C-9,10
BrN	125.4			119.8	121.8	C-8
	125.8	127.4		131.2	131.1	
	128.9			135.2	136.2	
	129.2			136.5	137.5	
	130.8	132.7				
	133.3	134.8				
	26.0	28.3	Me			
ClN	124.9			130.1	129.5	
	125.8			131.6	131.9	
	127.5	126.3		134.9	135.1	
	128.3			136.3	136.6	
	128.8					
	130.5	129.5				
	25.7	26.9	Me			

る。つまり低磁場側の2つの化学シフトテンソル成分が最も高磁場側のテンソル成分の方向(分子平面に垂直⁽³⁹⁾)廻りの回転により平均化されて観測されている。1,5-DMN, 1,8-DMN, TMN においてはそのような平均化は観測されず, 各々の炭素に由来する

(78)

多くの powder pattern の重なりとして観測された。

結局, BrN, ClN においては室温で ^{13}C NMR の時間

空間尺度では分子内平面回転をしている, その他の

ナフタレンは ^{13}C NMR では固定されて見えている

Ⅲ-2-a-4) T_1 の解析 ; 回転障壁の決定

1,5-DMN, 1,8-DMN において T_1 はメチル基の回転のみに関与している事は明らかで, 式(1-4)を用いて T_1 を解析した。TMN における T_1 の高温側の極小はメチル基の回転以外の運動が担っているものと考えられるが, 相関時間が全く異なる為に各々の過程を独立に扱えると考え, TMN の T_1 は2組の式(1-4)を用いて解析した。結果を表Ⅲ-10 に示した。

BrN, ClN においては T_1 にメチル基の回転十分

表Ⅲ-10 最小二乗法パラメータ値

	$C/10^9 \text{ s}^{-2}$	$E_a/\text{kcal mol}^{-1}$	τ_0/s
1,5-DMN	3.76 ± 0.17	2.30 ± 0.05	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-13}$
1,8-DMN	3.76 ± 0.17	3.22 ± 0.05	$(9.8 \pm 1.7) \times 10^{-14}$
TMN	1.02 ± 0.08	17.43 ± 1.61	$(1.7 \pm 3.7) \times 10^{-13}$
	5.95 ± 0.26	3.49 ± 0.06	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-13}$

子全体の平面内回転という複合した過程が効いてい
 る事が分った。そこで, Dunn と McDowell⁽⁴²⁾ が
t-Butyl 基の運動を解析する際に用いた方式にの
 っとり, *t*-Butyl 基の回転を分子平面内回転に置き
 換えて, 1つのメチル基におけるメチル基の回転十
 分子平面内回転⁽⁴³⁾による T_1 の表式として

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{Me} = \frac{N_{Me}}{N_{all}} \frac{9}{160} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \{ 3B(\tau_1) + 2B(\tau_2/4) \\ + 4B(\tau_3) + B(\tau_4) \}, \quad (39)$$

$$\tau_3^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}, \quad \tau_4^{-1} = \tau_1^{-1} + 4\tau_2^{-1}, \quad (40)$$

を得た。ここで τ_1 はメチル基回転の相関時間, τ_2
 は分子平面内回転の相関時間, r はメチル基内の水

(A1)

素間距離である。分子平面内回転によりナフタレニ環水素も緩和機構をもち、それは

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{in-plane}} = \frac{2}{N_{\text{all}}} \sum_{i,j} \frac{9}{40} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_{ij}^6} B(\tau_2/4), \quad (41)$$

で表わされる。又、分子間水素-水素双極子相互作用も分子平面内回転で平均化され、⁽⁴⁴⁾

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{inter}} = C_5 B(\tau_2/8), \quad (42)$$

のような形で T_1 に寄与すると考えられる。

式(39)~(42)を総合すると BrN , ClN の T_1 の表式として

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{me}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{in-plane}} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{inter}}, \quad (43)$$

$$= C_1 B(\tau_1) + C_2 B(\tau_2/4) + C_3 B(\tau_3) + C_4(\tau_4) + C_5(\tau_2/8), \quad (44)$$

が与えられる。 τ_1, τ_2 は式4に各々 $\tau_0^1, \tau_0^2, E_a^1, E_a^2$ をあてはめて得られるとし、BrNの M_2 の計算時に用いられた座標より $C_1: C_2: C_3: C_4 = 1: 1.66: 1.33: 0.33$ と求められた。この比を固定し、 $C_1, C_5, \tau_0^1, \tau_0^2, E_a^1, E_a^2$ を最小二乗 fit パラメータとして BrN, ClN の T_1 を fit した。 C_i の比を少々変えても 目的である E_a^1, E_a^2 の値は殆ど変化しなかった。得られた最小二乗 fit パラメータを表

Ⅲ-11 に示した。

表Ⅲ-11

Best fit parameters to the T_1 data for BrN and ClN

	BrN	ClN	
$C_1/10^3 \text{ s}^{-2}$	0.72 ± 0.08	0.59 ± 0.14	
$C_2/10^3 \text{ s}^{-2}$	1.20	0.97	
$C_3/10^3 \text{ s}^{-2}$	0.96	0.78	
$C_4/10^3 \text{ s}^{-2}$	0.24	0.19	
$C_5/10^3 \text{ s}^{-2}$	0.84 ± 0.27	0.60 ± 0.61	
$E_a^1/\text{kcal mol}^{-1}$	4.37 ± 0.12	3.61 ± 0.11	Methyl
$E_a^2/\text{kcal mol}^{-1}$	4.69 ± 0.41	4.51 ± 0.35	Molecule
$\tau_0^1/10^{-14} \text{ s}$	1.7 ± 0.8	1.2 ± 0.6	Methyl
$\tau_0^2/10^{-13} \text{ s}$	5.4 ± 4.2	4.1 ± 2.9	Molecule

Ⅲ-2-b) メチル基の回転に対するパリ位置換基効果について

メチル基の回転障壁に対するパリ位置換基の立体障害の順序は $H (2.30 \text{ kcal/mol}) \ll CH_3 (3.22) < Cl (3.61) < Br (4.37)$ であり 各々の *van der Waals* 半径の大きさの順序 $H (1.20 \text{ \AA}) \ll CH_3 (1.72) < Cl (1.75) < Br (1.85)$ に一致している。

ナフタレンにおいてはパリ位水素がメチル基に代わる事より メチル基の回転障壁は $2.30 (1,5\text{-DMN}) \rightarrow 3.22 (1,8\text{-DMN})$ と 1 kcal/mol 増大した。この値はⅢ-1-C-2 で述べたトリプタセニの *bh*位のメチル基の場合 ($\sim 3 \text{ kcal/mol}$ の増大) よりも, トリプタセニのパリ位メチル基の場合 ($\sim 0.6 \text{ kcal/mol}$ の増大) に

近く、トリプタセコのペリ位メチル基と同様にナフトレコのペリ位メチル基も回転の遷移状態において結合角の変角による立体混雑の緩和機構が有効な事か分る。

1,8-DMN と TMN における障壁差は III-1-b で既に論じた様な遠隔置換基の立体効果、すなわち 4,5 位のメチル基の立体効果が 1,8 位のメチル基の回転障壁にあらわれたものだと考えられる。この場合も、まわりを囲まれたトリプタセコの 6H 位のメチル基と逃げの余地のあるナフトレコのペリ位メチル基の差があらわれている。すなわちトリプタセコで 9-MT と DMT の回転障壁の差は 1.16 kcal/mol もあるのに対し、1,8-DMN と TMN の差は 0.27 kcal/mol しかない。

Ⅲ-2-C) 分子平面内回転障壁について

T_1 の解析より BrN , ClN の分子平面内回転障壁はそれぞれ 4.7, 4.5 kcal/mol とほぼ同程度である事が示された。 TMN の高温側の運動を分子平面内運動だと考えれば、その障壁は 17.4 kcal/mol で BrN , ClN に比較すると大変大きい。Schützらにより 1,5-DMN の分子内平面回転の障壁は 16 kcal/mol⁽⁴⁵⁾ で、ナフトレニそのものも 25 kcal/mol 程度の障壁を持つ分子平面内回転運動を融点より少し低い温度領域で行なっている事が示されている。^(32-b) 1,8-DMN については、このような運動は未だ報告されていない。以上の点から考えると BrN , ClN の分子平面内回転の障壁 (~ 4.6 kcal/mol) は驚くべき低さであると考えねばなら

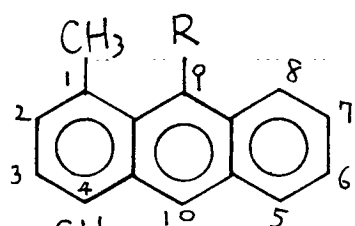
らない。

分子平面内回転はベンゼニ置換体において良く研究されていて、例えば、ヘキサメチルベンゼン ($6.7 \text{ kcal/mol}^{(46)}$) $>$ クロロペンタメチルベンゼン ($5.7^{(47)}$) $>$ シクロロジエレン ($4.7^{(47)}$) $>$ 1,3,4-トリクロロトリメチルベンゼン ($4.1^{(47)}$) とメチル基がClで置き換えられる毎に回転障壁が減少していく事が示唆されている。このような経験則によれば1,8-DMNの分子平面内回転障壁よりはClNの方が少しは小さいだろうという推測は出来るが1,8-DMN (測定されない程大きい分子平面内回転障壁) に比べてClNの驚くべき分子平面内回転障壁の低さは未だ良く説明されていない。分子間ポテンシャルを仮定した計

算による分子平面内回転に対するアプローチは近年盛んに行なわれる様になった⁽⁴⁸⁾。しかし、その様な計算には X-線結晶解析の結果が必要であるのに対して、BrN に対する X-線結晶解析実験は運動による無秩序な回折を与えて、解析出来なかった⁽³⁷⁾。このような非対称分子の分子平面内回転運動は分子間ポテンシャルを研究する一つの重要な手がかりになると思われる。

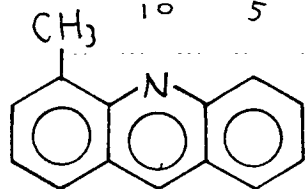
Ⅲ-3) アントラセン系

Ⅲ-1-C-2 や Ⅲ-2-b で示されたようにメチル基の回転障壁の大きさは、そのパリ位にある置換基の立体的大きさの良の尺度になる。そこで今迄に殆ど研究例のない、パリ位置置換基としての窒素の非結合電子対（以下 lp と略す）の立体的大きさを下の4種の化合物の1位のメチル基の回転障壁を求めて検討した。

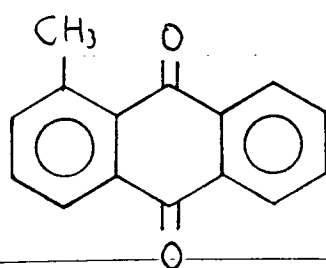


MA ; $R = H$

DMA ; $R = CH_3$



MAc



MAg

Ⅲ-3-a) 回転障壁の決定

測定した T_1 を図 Ⅲ-21 に示した。DMA における分子内の 2 種のメチル基による緩和が独立にあらわれている事が分る。MA_g の非対称な T_1 は、多分試料を脱気する際の隔解の過程で部分的に分解したためだと考えられる。

MA と MA_c については全測定領域を、DMA については 181-357 K 迄を、MA_g については 143-333 K 迄の T_1 を採用し、式 (1-4) で f を T として各々の 1 位のメチル基の回転障壁を求めた。DMA における 9 位のメチル基の回転障壁は 100-125 K 迄の T_1 を式 (5) に f として求めた。求めたパラメータは表 Ⅲ-12 にまとめた。

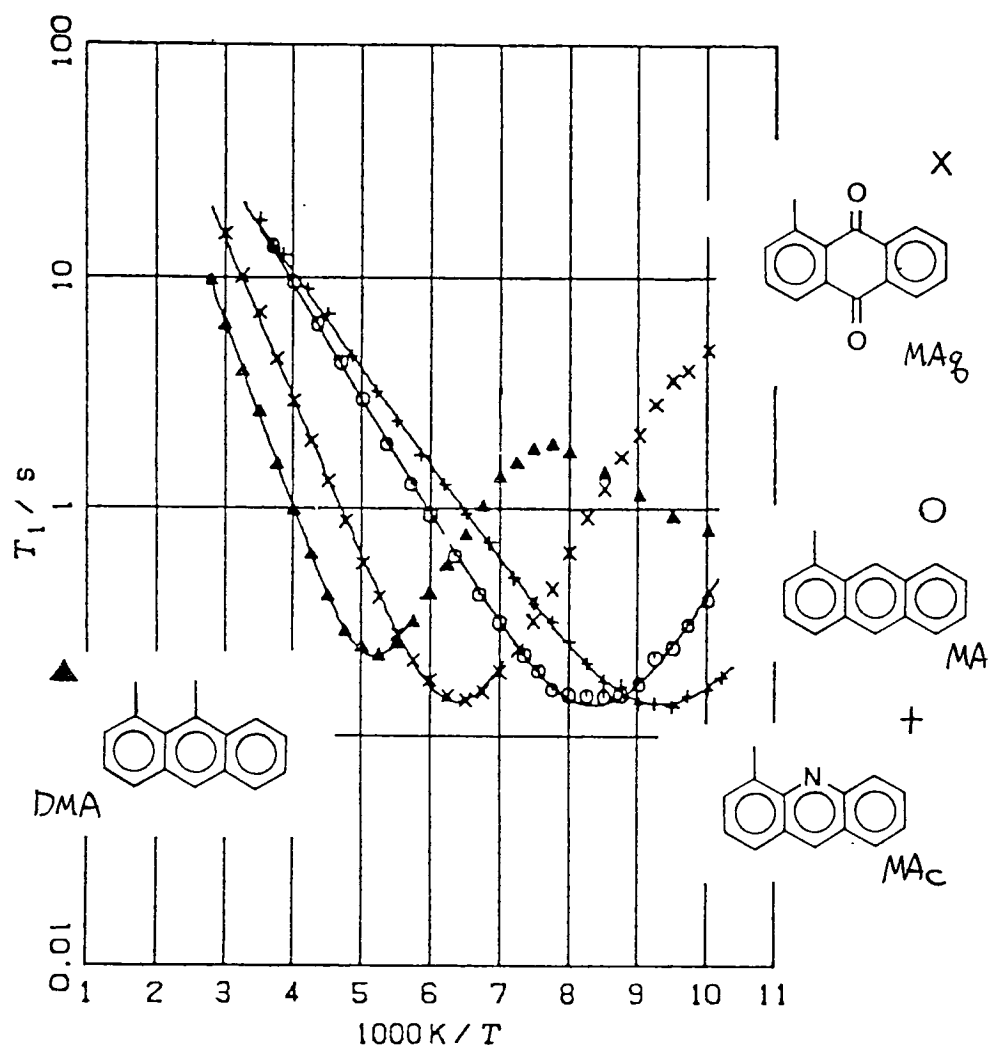


図 Ⅲ-21 T_1 の温度依存性

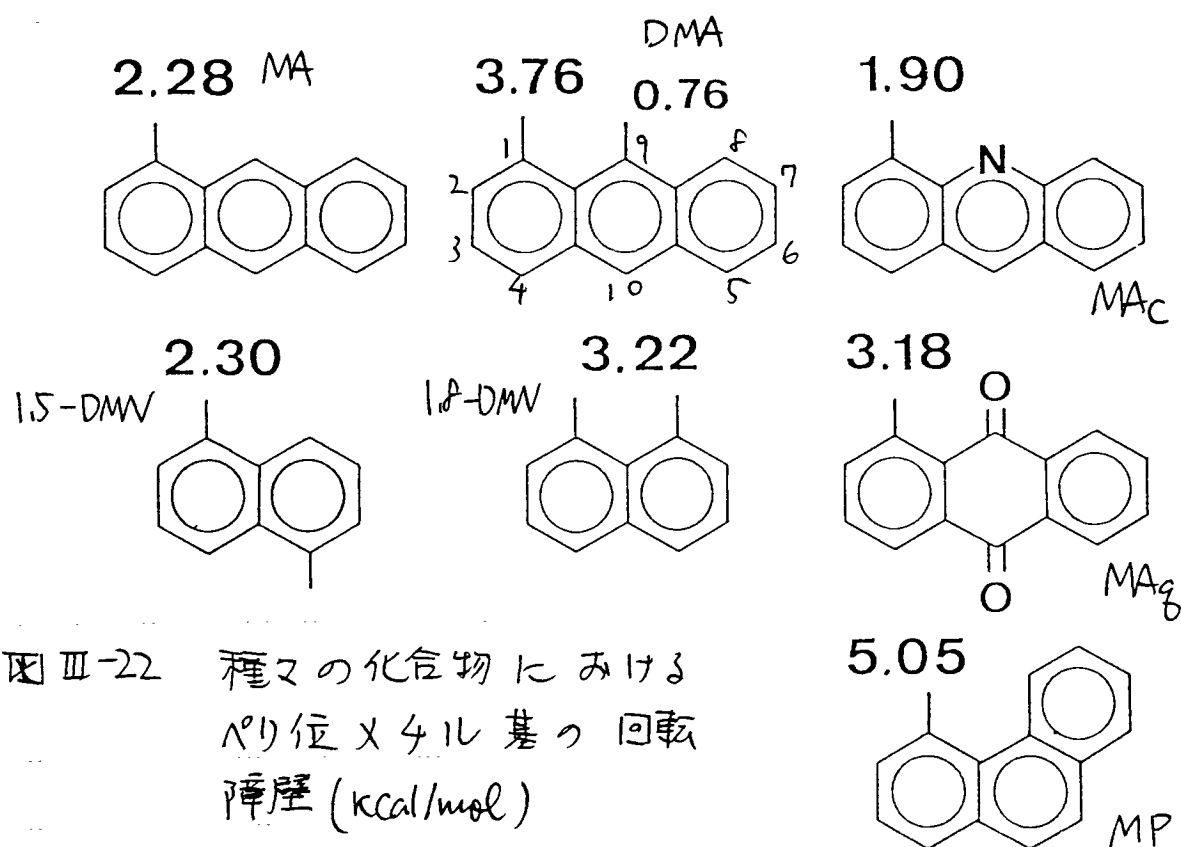
表Ⅲ-12 最小二乗 fit パラメータ

	$C, 10^9 s^{-2}$	$\tau_0, 10^{-13} s$	$E_A, \text{KCAL/MOL}$
MA	1.93 ± 0.06	1.12 ± 0.14	2.28 ± 0.04
DMA	1.18 ± 0.04	0.90 ± 0.15	3.76 ± 0.08
			0.76 ± 0.08
MAc	1.90 ± 0.05	2.18 ± 0.22	1.90 ± 0.03
MAg	1.86 ± 0.07	0.60 ± 0.12	3.18 ± 0.08

Ⅲ-3-b) ペリ位置換基の立体効果について

得られた回転障壁をⅢ-2で述べたナフタレニヤⅢ-4で述べるフェナントレニラ、類似の分子構造を持つ分子と並べて比較しやすくしたのが図Ⅲ-22である。

DMAの9位のメチル基は特に安定な立体配座を符



図Ⅲ-22 種々の化合物における
ペリ位メチル基の回転
障壁 (kcal/mol)

たないために、低い回転障壁を持つと考えられ、実際低温 (100-125 K) 側の T_1 より 0.76 kcal/mol と大変低い回転障壁が得られた。

異なる分子間の回転障壁の比較においては分子間力をもどのように見積るか注意深くなければならぬ。ある分子内運動に伴って分子全体の大きな変形が必要になる時、分子間力は分子内運動にあらわに効いてくると考えられるが、メチル基の回転に必要な空間は少なく、そのような分子全体の大きな変形を必要とするとは考えられない。つまり、図Ⅳ-22 の化合物は共通して分子は結晶中で平面であり、ペリ位の基の立体障害がメチル基の回転障壁の最大の原因であると考える。

図 III-22 において類似の分子骨格を招き、MA と 1,5-D
 MV と 回転障壁は一致するのに対して、DMA と 1,8-DMV
 の回転障壁は一致せず、DMA の方が 0.5 kcal/mol も大
 きい。これは DMA における 8 位の水素と 9 位のメ
 チル基との立体反換が、9 位のメチル基を通じて 1
 位のメチル基の回転障壁に影響を与えた為だと考え
 られる。MA の場合 8 位と 1 位の水素同士の間には
 立体反換は少ないと考えられ、結果として MA と 1,5-
 DMV のメチル基の回転障壁は一致したと考えられる。

9 位の基と 1 位のメチル基の回転障壁の関係を考
 える為に、9 位の基の立体的大きさを van der Waals
 半径で見積って、また III-4 で登場する MP におい
 ては 5 位の突き出た水素に対して Chantou のメチル

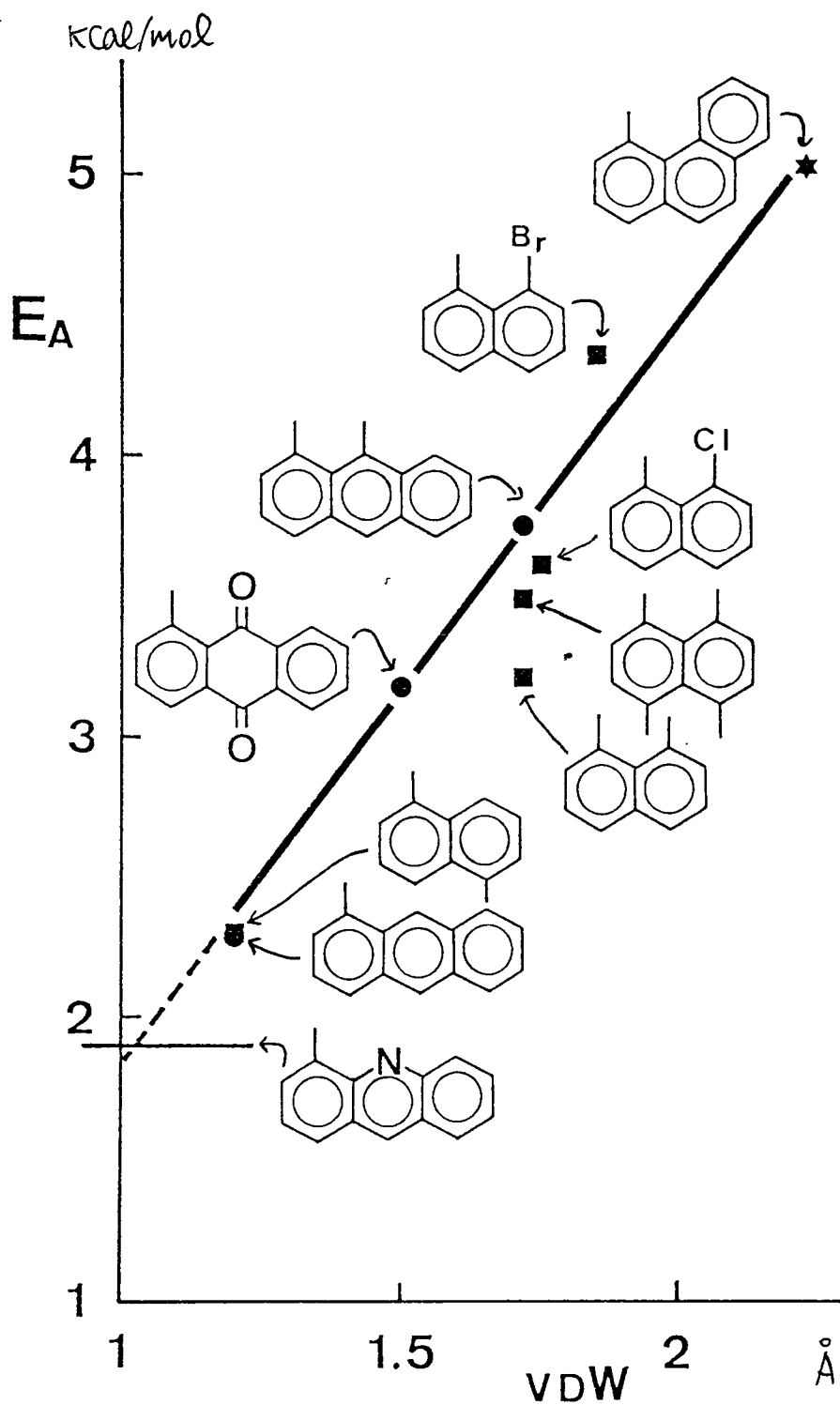


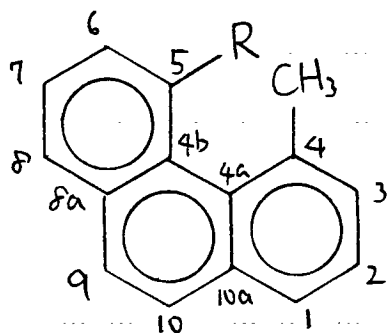
図 III-23 ペリ位の基の van der Waals 半径とペリ位のメチル基の回転障壁の関係

基の極大値 2.23 \AA ⁽²⁵⁾ とあてはめて、回転障壁と
図にしたのが、図Ⅱ-23 である。興味深い事に直
線的な関係が得られた。これは、これらの系におい
てはメチル基の回転障壁に及ぼす立体障害の大きさ
が van der Waals 半径で見積る事が出来る事を示唆
している。そこで MAC の回転障壁を図Ⅱ-23 にあ
てはめることより、 l_p の立体障害を van der Waals
半径で見積った値として 1 \AA という値を得た。今
迄に行なわれた l_p の研究結果との対比や、 1 \AA と
いう値については Ⅲ-5-b-2 で詳しく議論する。

II-4) フェナントレニ系

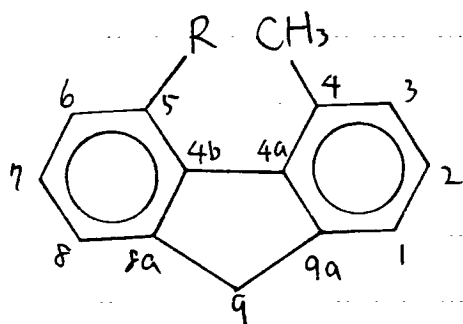
今迄述べてきた III-1~3 の系において、同一平面上で隣接する立体的に混みあったメチル基の回転障壁を検討してきたが、さらに立体混雑の著しい系においては立体混雑を避けようと分子構造がねじれてくる為、メチル基の回転に分子のねじれの影響が出ると考えた。分子のねじれの度合いは分子間力にも左右されるであろう事を考えれば、そのようなメチル基の回転障壁に分子間力が与える効果を調べるのに良いモデルになると考え、以下の6種の化合物のメチル基の回転障壁を測定し、検討した。

(98)



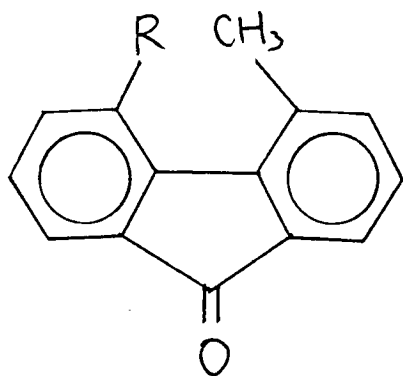
MP : R=H

DMP : R=CH₃



MF : R=H

DMF : R=CH₃



MFO : R=H

DMFO : R=CH₃

Ⅲ-4-a) T_1 測定結果と解析 回転障壁の決定

T_1 の測定結果を MP, DMP について図Ⅲ-24に、MF, DMF について図Ⅲ-25に MFO, DMFO については図Ⅲ-26 にそれぞれ示した。

MP と DMF の T_1 は T_1 極小値に対して対称的で式(1-4)で良く表現出来たが、他の非対称な T_1 曲線は式(1-4)ではうまく表現出来ない。このような非対称 T_1 曲線は似かよった相関時間で記述される2種類のメチル基の回転に支配される2種類の緩和曲線の重なりとして考えられる。すなわち、DMP, MF, MFO, DMFO においては結晶の単位胞中に2種類の結晶学的に非等価なメチル基が存在すると考えられる。(49)

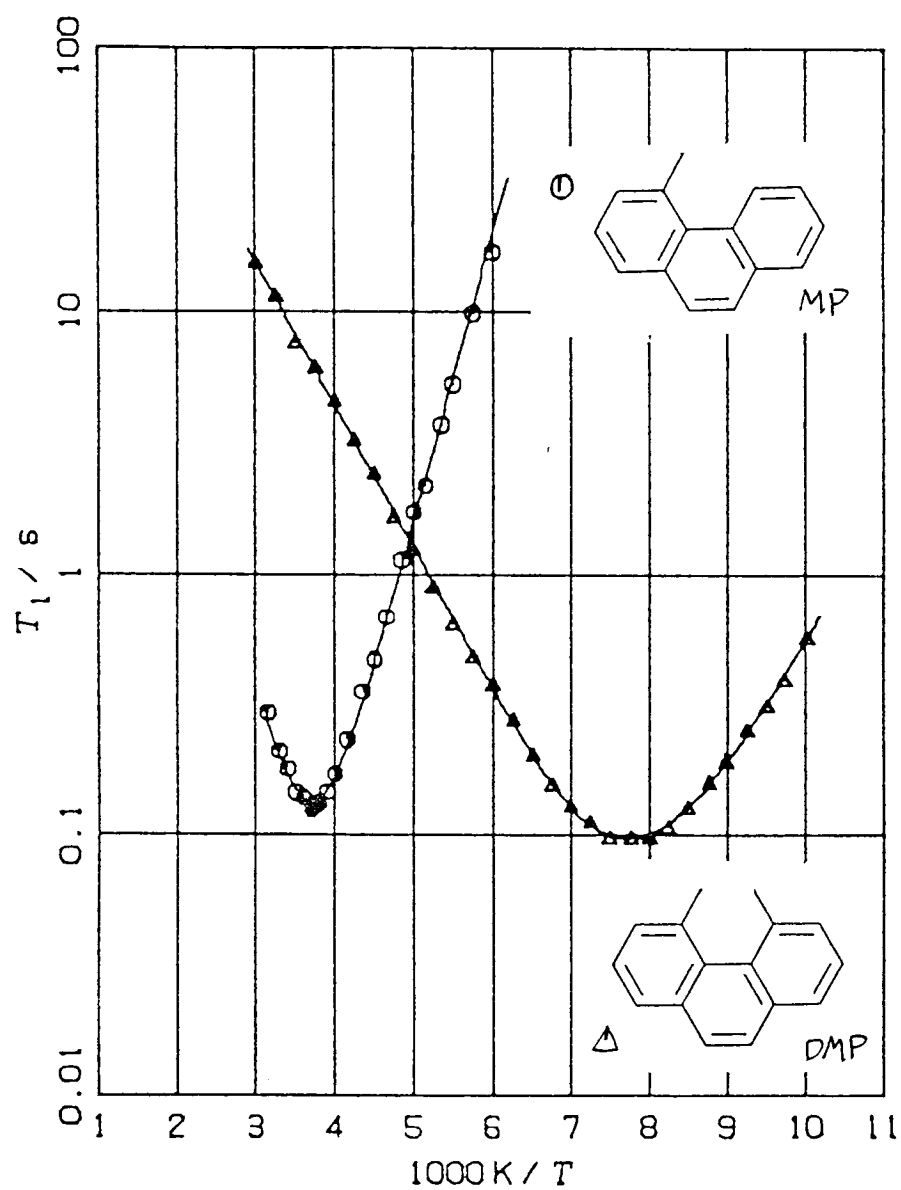
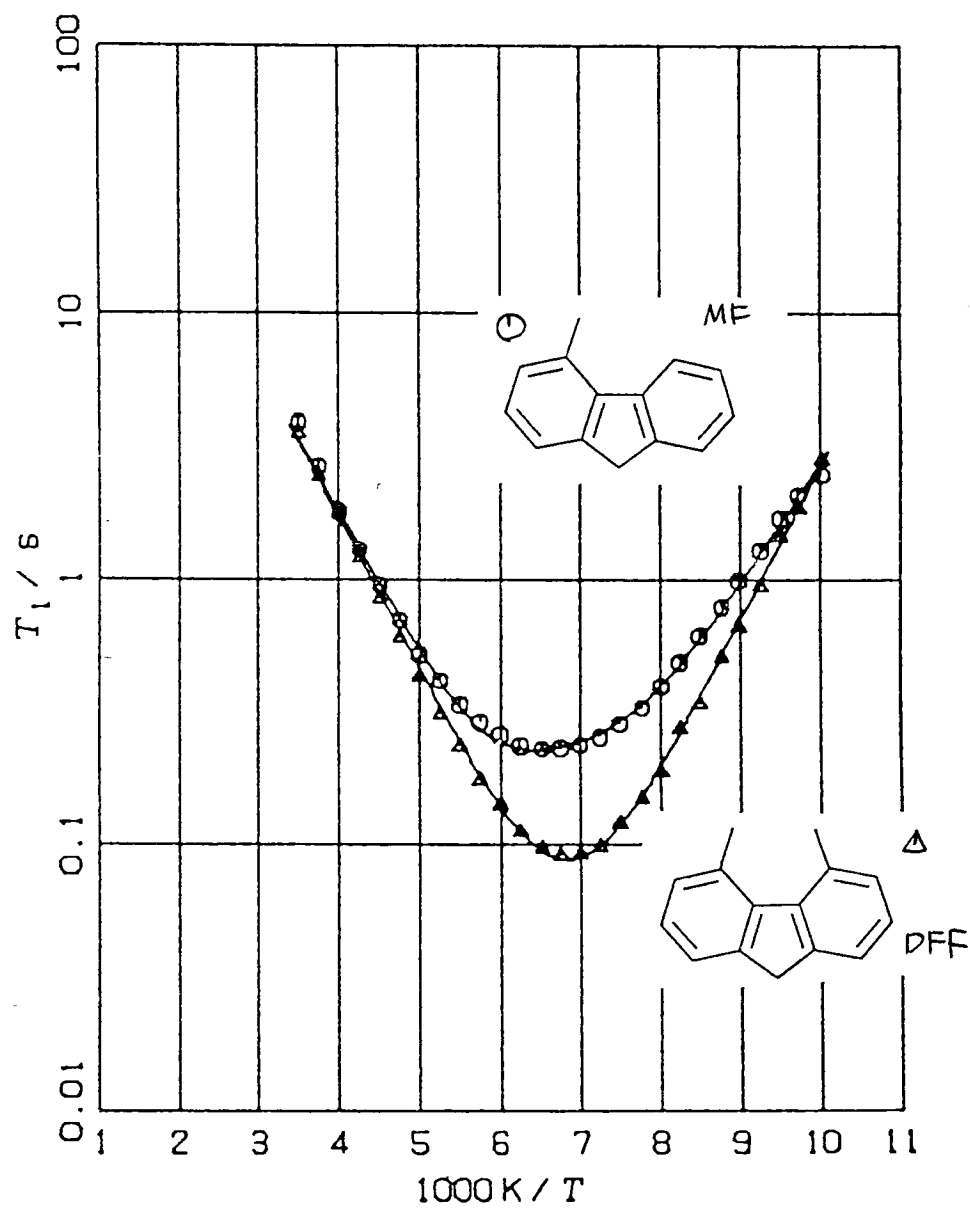


図 Ⅲ-24 T_1 の 温度依存性



図Ⅲ-25 T_1 の温度依存性

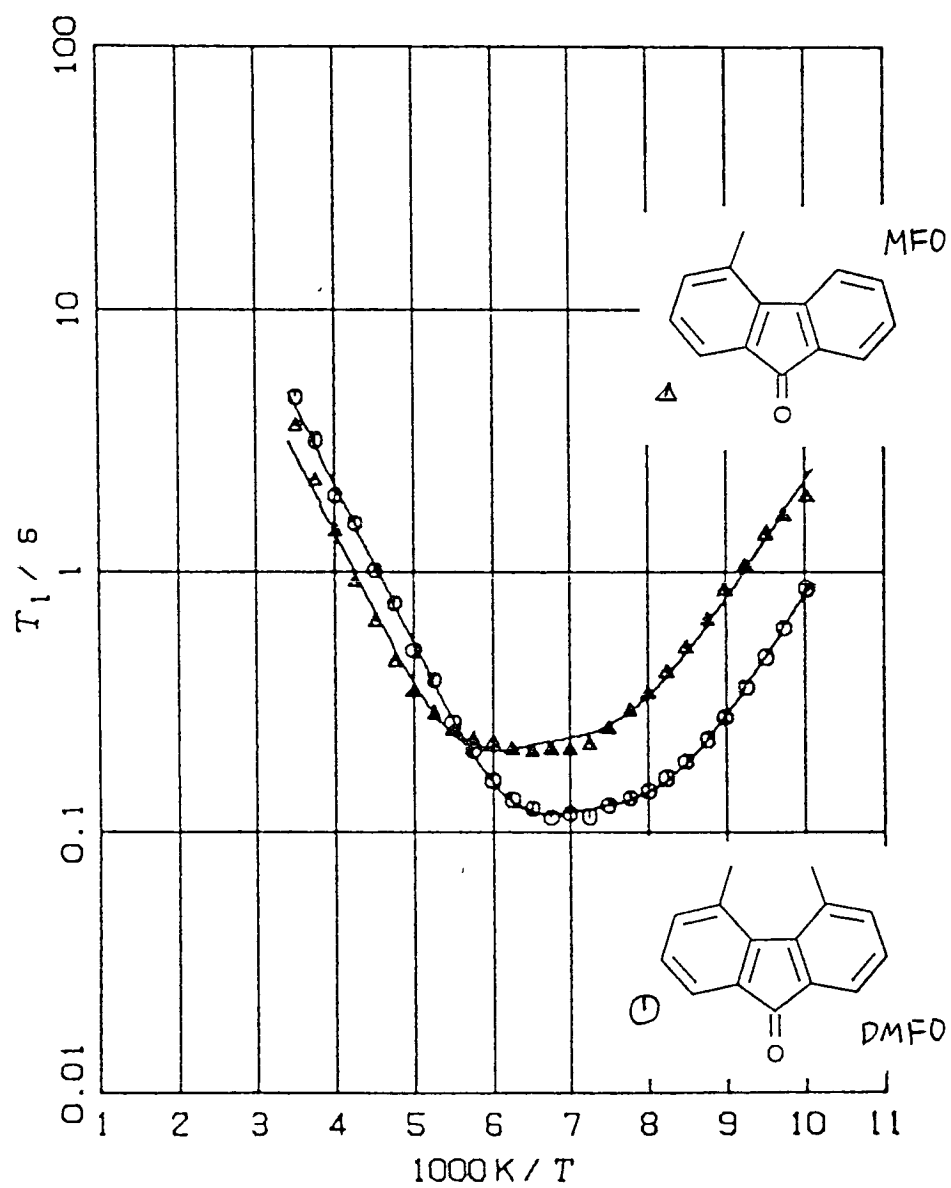
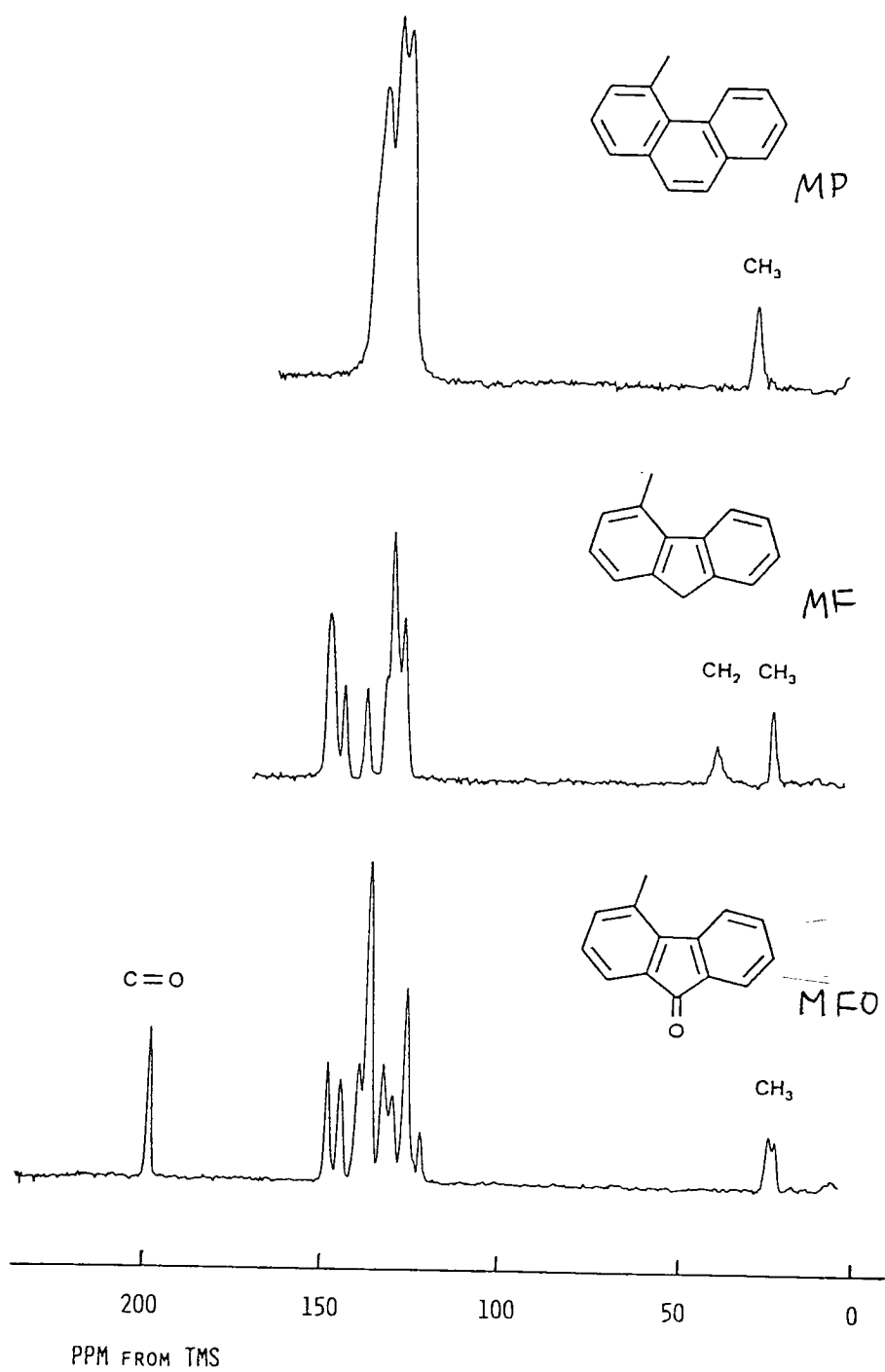


図 10-26 T_1 の温度依存性

この点を実験的に確かめる為に固体高分解能 ^{13}C NMR による検討を行なった。結晶学的に非等価なメチル基は異なる ^{13}C 化学シフト等価値を与えるはずである。図 III-27 に MP, MF, MFO の, 図 III-28 に DMP, DMF, DMFO の 固体 ^{13}C CP/MAS スペクトルをまとめた。得られた 固体での化学シフトの等価値は溶液でなされている帰属⁽⁵⁰⁾ や四級炭素選択観測⁽⁴¹⁾ などの結果を参考にして帰属した。結果を表 III-13 にまとめた。予想通り T_1 が非対称な DMP, MFO, DMFO では吸収線のいくつかは分裂を, また MF においては吸収線が幅広くなっている。一方, T_1 が対称的で式 (1-4) でうまく表現される DMF の ^{13}C スペクトルは分子に対称性があると考えた際の全ての独立

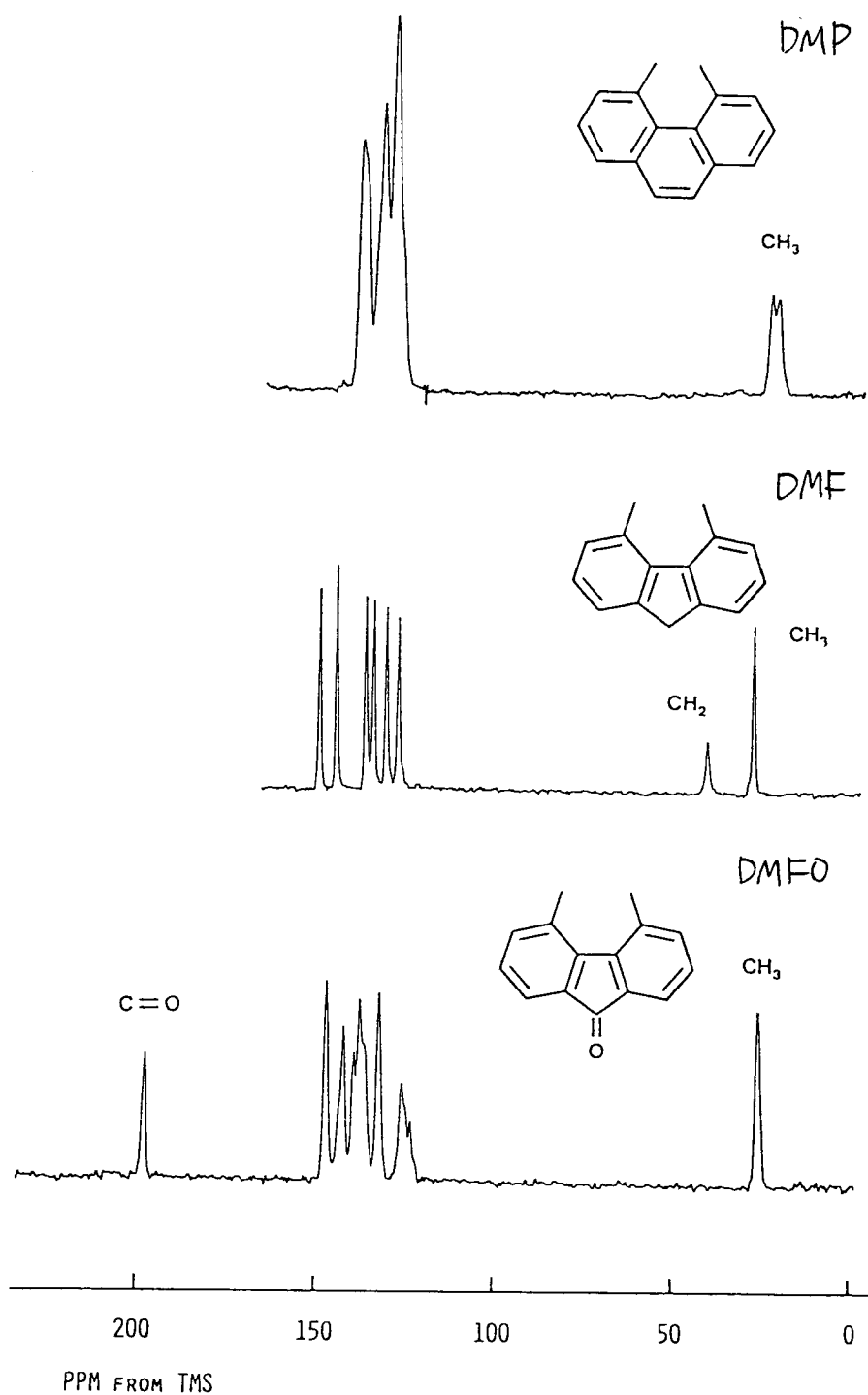
(104)



☑ III-27

^{13}C CP/MAS NMR

(105)



III-2A

^{13}C CP/MAS NMR

表Ⅲ-13

 ^{13}C chemical shifts in the solid state(in ppm from TMS).^a

	Methyl carbons	Other protonated carbons	Nonprotonated carbons
MP	28.9	126.6 ($\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_5, \text{C}_6, \text{C}_7, \text{C}_9$) 129.3 ($\text{C}_3, \text{C}_8, \text{C}_{10}$)	129.3 (C_{4a}) 133.1 ($\text{C}_4, \text{C}_{4b}, \text{C}_{8a}, \text{C}_{10a}$)
DMP	21.2 23.1	126.7 ($\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_9$) 129.9 (C_3)	129.9 (C_{4a}) 135.8 ($\text{C}_4, \text{C}_{8a}$)
MF	23.2	37.0 (C_9) 124.0 (C_1, C_5) 127.1 ($\text{C}_2, \text{C}_6, \text{C}_7$) 128.9 (C_3)	134.3 (C_4) 140.5 (C_{4b}) 144.6 ($\text{C}_{4a}, \text{C}_{8a}, \text{C}_{9a}$)
DMF	27.0	39.7 (C_9) 124.6 (C_1) 127.9 (C_2) 131.4 (C_3)	133.6 (C_4) 141.5 (C_{4a}) 146.2 (C_{9a})
MFO	21.3 22.9	119.7 (C_1) 123.6 ($\text{C}_1, \text{C}_5, \text{C}_8$) 127.5 (C_7) 130.1 (C_2) 134.4 (C_6) 136.9 (C_3)	134.4 ($\text{C}_4, \text{C}_{4a}, \text{C}_{4b}$) 142.0 (C_{8a}) 145.6 (C_{9a}) 194.7 (C_9)
DMFO	26.1	121.2 (C_1) 122.7 (C_1) 123.7 (C_1) 130.1 (C_2) 139.9 (C_3)	134.0 (C_4) 135.5 (C_{4a}) 137.0 (C_{4a}) 144.8 (C_{9a}) 194.6 (C_9)

^aTentative assignments are given in parentheses.

した炭素について、狭い一本の吸収線で成り立っていて、溶液のスペクトルに良く一致している。

以上の事より T_1 の非対称性の原因は一見一種類に見えるこれらの化合物のメチル基が実は結晶にあり、これは非等価である事によると確認された。そこで、

表Ⅲ-14 最小二乗 fit パラメータ

	$C/10^9 s^{-2}$	$E_a/kcal\ mol^{-1}$	$\tau_0/10^{-13} s$
MP	1.97 ± 0.07	5.05 ± 0.13	1.3 ± 0.4
DM P	2.94 ± 0.06	2.70 ± 0.15	0.7 ± 0.4
		2.27 ± 0.11	1.6 ± 0.7
MF	1.46 ± 0.06	2.69 ± 0.12	4.9 ± 1.6
		2.24 ± 0.13	4.5 ± 2.3
DMF	3.01 ± 0.11	2.64 ± 0.04	1.9 ± 0.3
MF O	1.83 ± 0.12	3.07 ± 0.32	2.4 ± 2.0
		2.19 ± 0.17	5.1 ± 3.8
DMF O	3.12 ± 0.09	3.04 ± 0.12	0.9 ± 0.3
		2.28 ± 0.10	2.0 ± 0.9

Cは2種類のメタル基で共通であるとして2組の式(1-4)で, C , τ_0^1 , τ_0^2 , E_a^1 , E_a^2 をパラメータとして, 非対称な T_1 曲線を最小二乗 fit した。得られたパラメータは表Ⅱ-14にまとめた。

III-4-b-1) モノメチル化合物におけるメチル基の回転障壁について

モノメチル化合物において非等価なメチル基が存在するという事は非等価なメチル基が存在するという事である。 ^{13}C スペクトルが分裂(MFO)又は幅広く(MF)観測されたという事と、メチル基の回転障壁が異なっている(MFで 0.6 kcal/mol , MFOで 0.9 kcal/mol) という事より、各々の非等価な分子におけるメチル基の基底状態が異なっているという事が考えられる。どのように異なった分子が存在するのかを考える為に経験的力場計算(MMPI⁽⁵¹⁾)による検討を行なった。系の簡単さなどの点より MF について計算した。 $\angle \text{H}_{\text{Me}}-\text{C}_{\text{Me}}-\text{C}_4-\text{C}_{4a}$ と C_{Me} の

z 座標 ($C_{4a}-C_{4b}-C_5$ で張られる平面を $x-y$ 平面とした) を固定し立体エネルギーを求め, その様な計算をした立体エネルギー点の集合を等高線で表現したのが図Ⅲ-29 である。この等高線図は自由な(希薄気体状態としての, 一分子としての) MF 分子の立体エネルギーの上記座標平面への投影であり, 自由 MF 分子の基底状態は 2 つの変数に対して非常に浅いポテンシャルをなす事が分る。すなわち MF 分子は最も安定な非平面構造 ($z \neq 0$, 点 a に対応) が平面構造 ($z = 0$; 点 c) に小さな力 (例えば分子間力) で変えられる可能性がある事を示唆している。結晶中の異方的な分子間力により, 上記 a, c に対応する分子構造が存在していると考え, ^{13}C スペ

(111)

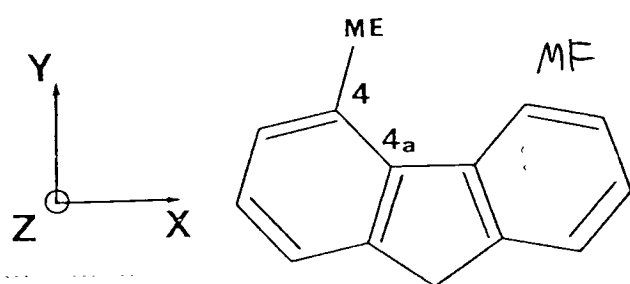
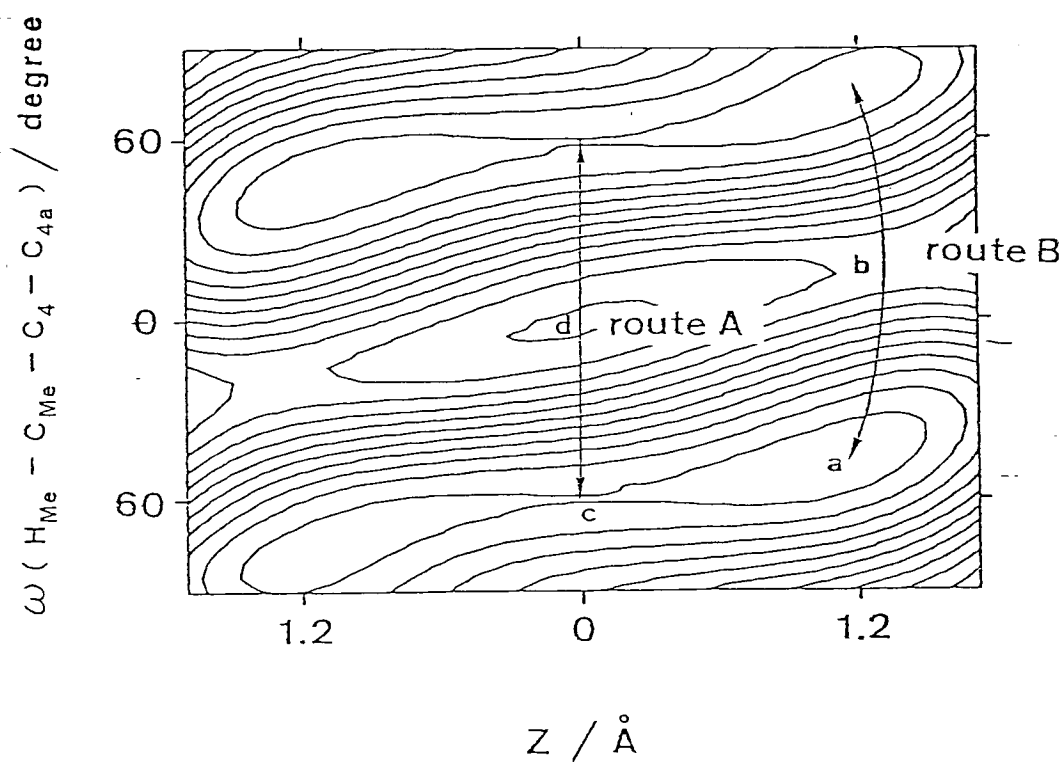


図 III-29 MF の立体エネルギー等高線図

クトルの分裂も理解出来、また、分子間力により影響を受けない MF 分子のメチル基の回転 (route B) と、平面に固定された MF 分子のメチル基の回転 (route A) という 2 種類の回転障壁の存在も理解出来る。実際、MF において測定された回転障壁の高い方 (2.72 kcal/mol) は route A の計算値 (2.45) に、低い方 (2.09) は route B の計算値 (2.35) に近い。

以上の考察より、平面分子構造におけるメチル基の回転障壁は 5.05 (MP), 2.69 (MF), 3.07 (MFO) kcal/mol と考えられる。MP における大変高い回転障壁は、芳香族炭素に置換したメチル基としては最大のもので、5 位の突き出た水素と 4 位のメチ

ル基との間の著しい立体障害に基づく回転の遷移状態の不安定化の結果だと考えられる。MF, MFOの回転障壁はMPの6割程しかなく, 5位の水素がわずかに4位のメチル基から遠ざかる事により, 4位のメチル基の回転障壁が驚くほど下がるという事が明らかになった。非平面分子構造におけるメチル基の回転障壁は $C_{4a}-C_{4b}$ 結合まわりのねじれやすさに依存する, すなわち, ねじれた結果としてのメチル基の付近の立体混雑の度合に依存すると考えられ, MFとMFOで 2.2 kcal/mol と等しい回転障壁を持つ事は理解出来る。

Ⅲ-4-b-2) ジメチル化合物におけるメチル基の回転障壁について

ジメチル化合物においては, 4位と5位のメチル基の立体反換の為, 非平面構造が平面構造よりも 20 kcal/mol 以上安定だと考えられる⁽⁵²⁾。DMP, DMFOの

2種のメチル基の由来を考える為, DMPについて X 線結晶解析を行なった⁽⁵³⁾

の結果, 分子はやはり非平面で $\angle C_4-C_{4a}-C_{4b}-C_5$ は -33.2° であり, 空間群 P_{2_1} で単位胞に分子を2つもつ事が分った。明らかに分子間力により 4,5位のメチル基付近の局所構造は異なっており, たとえば, $\angle C_{4a}-C_4-C_{4-Me} = 123.9^\circ$

に対して $\angle C_{4b}-C_5-C_{5-Me} = 124.9^\circ$ 又 $\angle C_{4b}-C_{4a}-$

$C_4-C_{4-Me} = -16.3^\circ$ に対し $\angle C_{4a}-C_{4b}-C_5-C_{5-Me} =$

-184°であった。すなわち、ジメチル化合物においては、そのねじれた分子構造故に、メチル基の回転障壁はメチル基のまわりの局所的立体混雑と分子間力に左右されているという事が分る。そのような観点から、DMPとDMFOにおいて高い方の障壁(2.70と3.04 kcal/mol)同士、低い方(2.27と2.24 kcal/mol)同士で似かよっているのは理解出来る。DMFの回転障壁はDMP, DMFOの高い方の障壁のグループに入ると考えられる。DMPにおける高い方と低い方の差(0.43 kcal/mol)とDMFOにおける差(0.76 kcal/mol)はC_{4a}-C_{4b}結合廻りの分子のねじれ具合のあらわれであり、DMFOの方がねじれやすい事を0.76と0.43という数字の差はあらわしている。

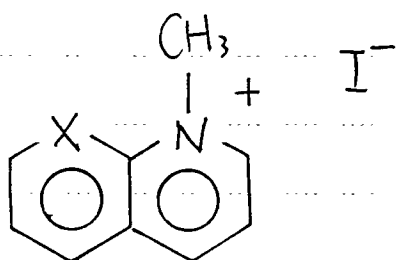
のこはないかと考えられる。

Ⅲ-5 $N_{sp^2} - CH_3$ 系

Ⅲ-1~4 で扱ったメチル基は全て炭素に置換したもので、特に、 $C_{sp^2} - CH_3$ 型のメチル基は種々の系で良く検討した。それらの系と同様の分子骨格を持つ系で、今迄全く検討されていない $N_{sp^2} - CH_3$ 型のメチル基を検討し、類似の $C_{sp^2} - CH_3$ 型メチル基の障壁と比較する事により、分子内・外に働く種々の力の違いを評価出来ると考えて、以下の6種の化合物におけるメチル基の回転障壁を測定し、検討した。

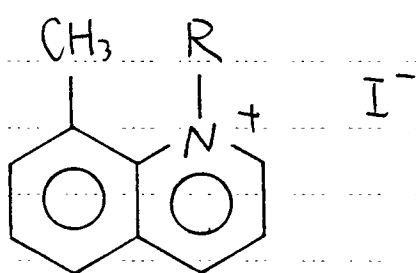
$N_{sp^2} - C_{sp^3}$ 結合廻りの回転障壁は次の1例が知られるのみである。Balabanらは図Ⅲ-30に示した化合物の $N_{sp^2} - C_{sp^3}$ 結合廻りの溶液中の回転障壁を 16.9 kcal/mol と求め、対応する類似の化合物(図Ⅲ

(118)



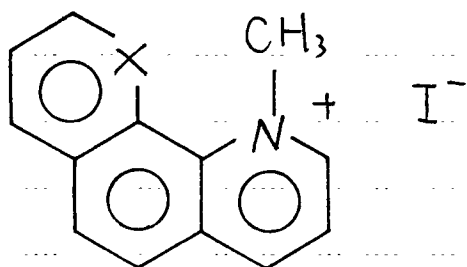
NTD ; $X = N$

QL , $X = CH$



MLL , $R = CH_3$

MDQL , $R = CD_3$



PTL ; $X = N$

BQL ; $X = CH$

-30) の $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ 廻りの回転障壁 ($12.4 \text{ kcal/mol}^{(1)}$)

と比べて 30% も大きい事を見出し、これを $N_{sp^2}-C_{sp^3}$ 結合が短かい為、2,6位のメチル基との立体混雑が大きくなったのだ⁽⁵⁴⁾ と考えている。ところが、MMPI

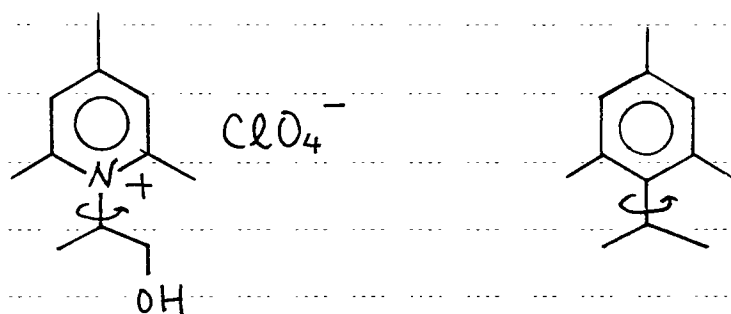


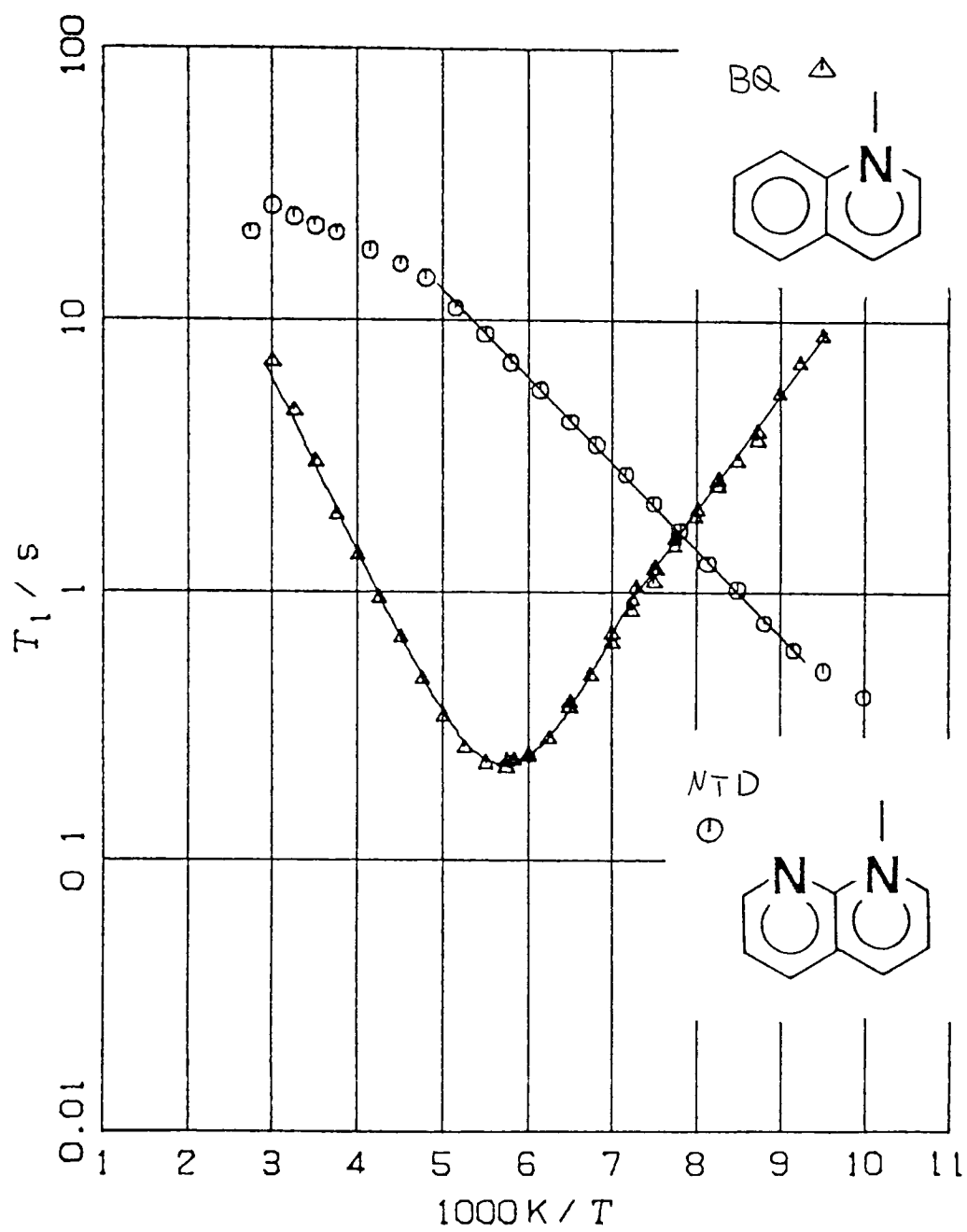
図 III-30 Batabam S⁽⁵⁵⁾ の系と 対応する C_{sp2} 化合物

などに用いられるブラメータで N_{sp2}-C_{sp1} と C_{sp2}-C_{p1} 結合長を比較すると、それぞれ 1.480 Å⁽⁵⁵⁾ と 1.496 Å⁽⁵¹⁾ で 0.016 Å と殆ど差がない。この点を考えても Batabam S の結果はさらに詳しく考察する必要があると言えよう。

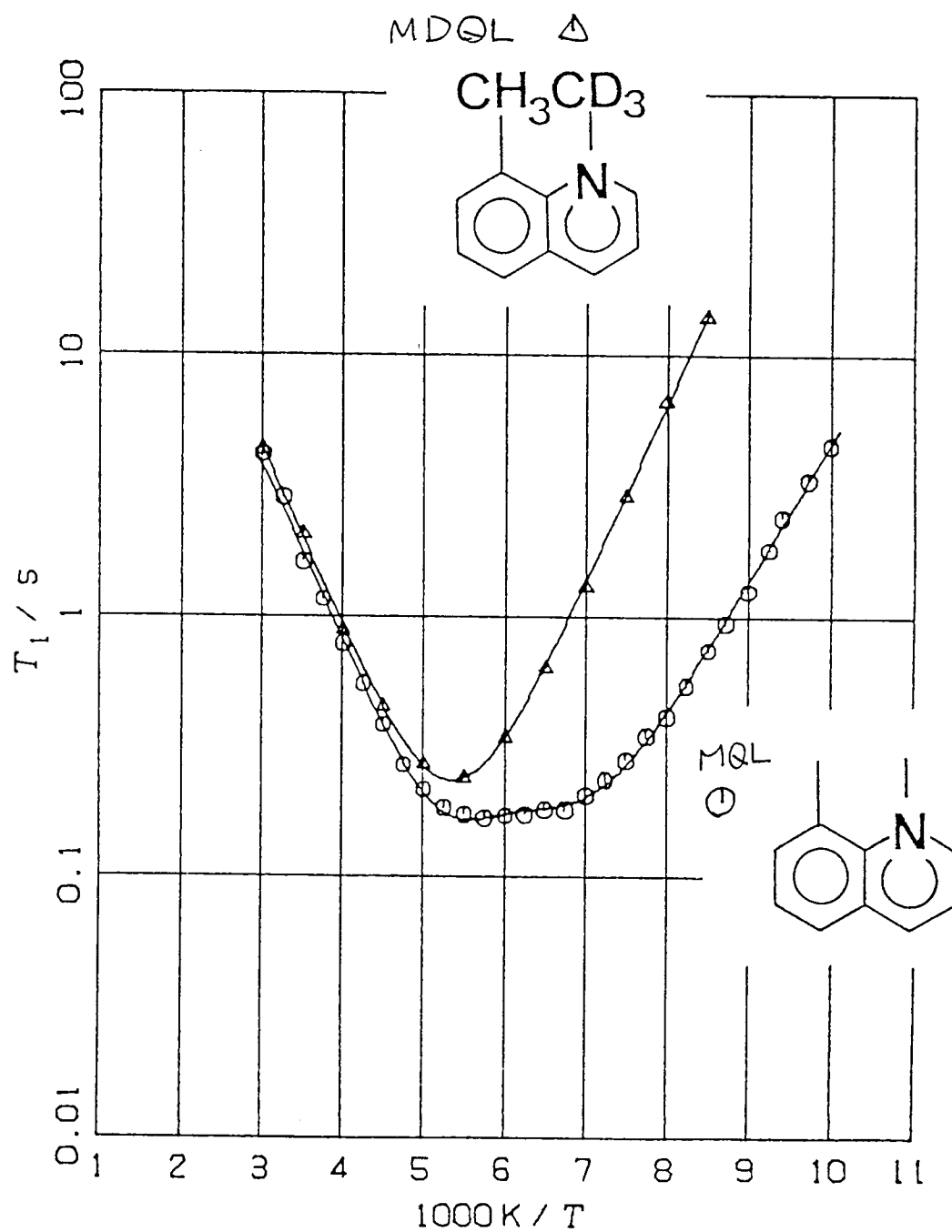
Ⅲ-5-a) 回転障壁の決定

T_1 の測定値を NTD , QL は 図Ⅲ-31, MQL , $MDQL$ は 図Ⅲ-32, PTL , BQL は 図Ⅲ-33 に示した。

NTD については T_1 極小値が観測されなかったもので $190 \sim 150$ K の T_1 に対し式(5)を適用して回転障壁を得た。190 K での傾きの変化は相転移だと考えられる。 QL において 138 K で T_1 曲線が変曲しており、これも相転移だと考えられる。138 K 以下の T_1 に対しては式(5)を、138 K 以上の T_1 に対しては式(1-4)を適用して回転障壁を得た。 MQL においては分子内に2種のメタル基が存在する為、 T_1 曲線は2つの T_1 曲線の重なりとして測定されている、2組の式(1-4)で解析した。 MQL でどちらのメタル基がどちらの T_1 曲線に

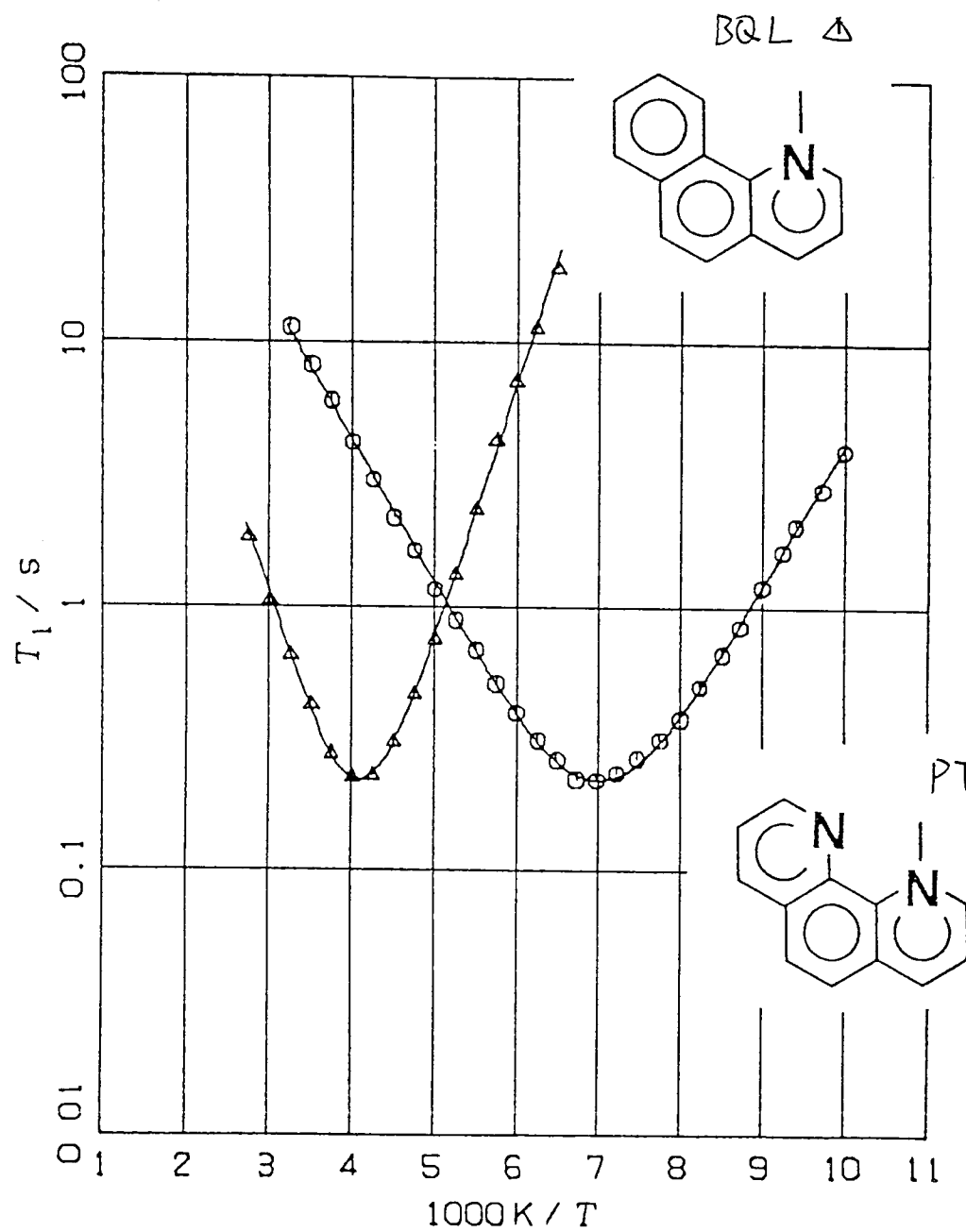


図Ⅲ-31 T_1 の温度依存性



図Ⅲ-32

 T_1 の温度依存性



図四-33 T_1 の温度依存性

対応しているのかを検討する為に MDQL の T_1 を測定したところ、高温側（回転障壁の高い方）の T_1 は $C_{\text{sp}} \text{CH}_3$ に由来すると判明した。MDQL, PTL, BQL の T_1 については式(1-4)を用いて解析した。得られた最小二乗 fit パラメータを表Ⅲ-15 に示した。

表Ⅲ-15 最小二乗 fit パラメータ値

	E_A , KCAL/MOL	$10^9 C$, SEC ⁻²	$10^{-13} \tau_0$, SEC	
NTD	1.44 ± 0.03			
QL	2.97 ± 0.08	1.77 ± 0.06	2.11 ± 0.37	333 - 138K
	1.98 ± 0.08			138 - 105K
MQL	2.44 ± 0.06	1.76 ± 0.06	2.46 ± 0.65	N-CH ₃
	3.36 ± 0.18	1.76 ± 0.06	1.27 ± 0.54	C-CH ₃
MD&L	3.14 ± 0.05	1.72 ± 0.06	2.32 ± 0.35	
PTL	2.49 ± 0.03	1.83 ± 0.04	1.71 ± 0.16	
BQL	4.44 ± 0.08	1.83 ± 0.08	1.20 ± 0.23	

Ⅲ-5-b-1) $N_{sp^2}-CH_3$ と $C_{sp^2}-CH_3$ について

得られた回転障壁を対応する類似の C_{sp^2} 化合物における回転障壁と共に 図Ⅲ-34 に示した。

NTD と MAc , MQL と $1,8-DMN$, BQL と MP とを比較すると $N_{sp^2}-CH_3$ の方が $C_{sp^2}-CH_3$ よりも回転障壁が $0.5 \sim 0.8 \text{ kcal/mol}$ 低い事が分った。また MQL においては同一分子内で 0.9 kcal/mol も差がある事が分った。

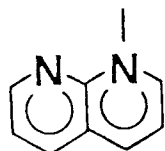
回転障壁が $N_{sp^2}-CH_3$ 系において低いという事の原因として分子間力の違いは MQL における同一分子内での差の存在を考えれば無視出来る。結合長は $C_{sp^2}-C_{sp^3}$, $N_{sp^2}-C_{sp^3}$ で殆ど変わらない事

(56)

事

や分子全体の構造はメチル基の回転の基底状態、遷

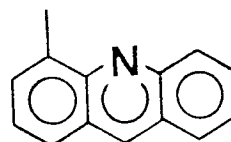
NTD



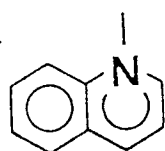
1.44

1.90

MAc

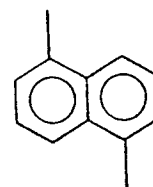


QL

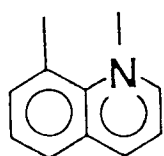
2.97
1.98

2.30

1,5-DMN

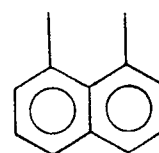


MQL

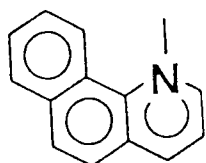
C 3.36
N 2.44

3.22

1,8-DMN



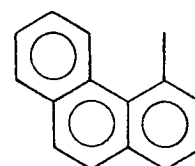
BQL



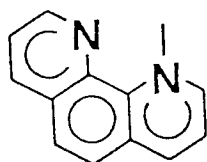
4.44

5.05

MP



PTL



2.49

図Ⅲ-34 $C_{sp^2}-CH_3$ と $N_{sp^2}-CH_3$ 結合廻りの
回転障壁の比較 [kcal/mol]

移状態で殆ど変化しない点などを考えれば、基底状態の不安定化による回転障壁の低下も考えられない。よって、 $N_{sp^2}-CH_3$ と $C_{sp^2}-CH_3$ の回転障壁の差は両系の回転の遷移状態における立体障害の分散、吸収能の差のあらわれだと考えられる。回転の遷移状態でメチル基はperi位の基との立体障害を避ける為反対側に逃げる事が考えられている(Ⅲ-1-d, Ⅲ-2-d)が $\angle C_{sp^2}-N_{sp^2}-CH_3$ は $\angle C_{sp^2}-C_{sp^2}-CH_3$ よりも変角しやすいのではないかと考えられる。

Q Lにおける相転移がどのような機構によっているのか、各々の相でのメチル基の回転障壁の差は何に由来するのかは、X線結晶解析などを行なって検討する予定である。

Ⅲ-5-b-2) 窒素の非結合電子対の立体的大きさに ついて

窒素の非結合電子対 (lp) の立体的大きさは種々の
ファン化合物における環反転障壁をモニターとし
て水素と比較し議論されてきたが⁽¹⁷⁾ それらの結果
は水素が lp よりも極端に立体障害が大きく現われ
た系や, 水素と lp がほぼ同程度の立体障害を示す
系などまちまちであり, 立体的大きさを比較する際
には立体障害の効く方向, 距離を明確に規定する必
要のある事を示している。

Ⅲ-3 で論じたアントラセニ系において lp はペ
リ位の基としてメチル基に真横から立体障害を与え
これは van der Waals 半径に換算すれば, 約 1\AA

であると結論された。図Ⅲ-34 において BQ_Lと PTL を比較する事により縦方向の l_p と C-H の立体障害を比較する事が出来る。BQ_L (4.44 kcal/mol) と PTL (2.49 kcal/mol) の回転障壁の差は約 2 kcal/mol もあり、縦方向の C-H は l_p よりも著しく立体障害が大きい事を示している、これは横方向で比べた立体的大きさ ($l_p \sim 1\text{\AA}$, $H \sim 1.2\text{\AA}$) の差を考えれば著しく立体的大きさに差が出ていると考えられる。縦方向の立体反撥を受けた際 l_p の方が C-H よりもエネルギー的に容易に変形出来るという事が、この結果より示唆出来ると考えられる。

(文献)

- (1) L.M. Jackman and F.A. Cotton, Eds., "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Academic Press, New York, 1975.
- (2) H. Nakanishi, O. Yamamoto, M. Nakamura, and M. Ōki, Tetrahedron Lett, 127 (1973)
- (3)^(a) U. Haeblerlen, "High Resolution NMR in Solids", Academic Press, New York, 1976.
- (b) M. Mehring, "High Resolution NMR spectroscopy in Solids", in NMR: Basic Principles and Progress, Vol 11 2nd edition, Springer-Verlag, New York, 1983.

(4) F. Imashiro, T. Terao, and A. Saika, J Am. Chem Soc., 101, 3762 (1979).

(5) A. A Bothner-By and S Castellano, QCPE, 11, 111 (1967).

(6) (a) N Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948).

(b) R. Kubo and K. Tomita, J Phys Soc. Jpn, 9, 888 (1954)

(c) E. O. Stejskal and H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 28, 388 (1958).

(d) D. E. Woessner, *ibid.*, 36, 1 (1962)

(e) J. E. Anderson and W. P. Slichter, J. Phys. Chem., 69, 3099 (1965)

- (f) M. Stohrer and F. Noack, J. Chem. Phys., 67, 3729 (1977). (g) 竹腰清理 修士論文 (京都大学).
- (7) D. Pines, "Elementary Excitations in Solids", Benjamin, New York, 1964.
- (8) S. Clough, Chem. Phys. Lett., 80, 389 (1981)
- (9) (a) J. Haupt, Z. Naturforsch., 26a, 1578 (1971).
 (b) A.E. Zweers and H.B. Brom, Physica, 85B, 223 (1971).
 (c) S. Clough, J. Phys. C; Solid State Phys., 14, 1009 (1981).
- (10) 例えは W. Müller-Warmuth, R. Schülen, M. Prager, and A. Kollmar, J. Chem. Phys., 69, 2382 (1978)
- (11) H.A. Kramers, Physica, 7, 284 (1940)
- (12) R.L. Hilt and P.S. Hubbard, Phys. Rev., 134, A329 (1964)
- (13) T.P. Das, J. Chem. Phys., 27, 763 (1957).

- (14) M. Nakamura, M. Ōki, H. Nakanishi, and O. Yamamoto,
Bull. Chem. Soc. Jpn, 47, 2415 (1974)
- (15) C. Roussel, M. Chanon, and J. Metzger,
Tetrahedron Lett., 1861 (1971)
- (16) 例えは U. Berg and C. Roussel, J. Am. Chem.
Soc, 102, 7848 (1980)
- (17) H. Förster and F. Vögtle, Angew. Chem. Int. Ed.
Engl., 16, 429 (1977)
- (18) (a) Ref (14)
- (b) P-T Leung and D. Y. Curtin J. Am. Chem.
Soc, 97, 6790 (1975).
- (c) G. Bott, L. D. Field, and S. Sternhell, *ibid.*,
102, 5618 (1980).

(135)

- (d) G. A. Olah, L.D. Field, M I Watkins, and
R. Malhotra, J. Org Chem., 46, 1761 (1981).
- (19) W D. Hounshell, L.D. Iroff, D.J. Iverson, R.J.
Wroczynski, and K. Mislow, Isr. J. Chem.,
20, 65 (1980).
- (20) (a) N. L. Allinger, M.T. Tribble, M A Miller,
D. H. Wertz, J Am. Chem Soc, 93, 1637 (1971)
(b) D.H. Wertz and N.L. Allinger, Tetrahedron,
30, 1579 (1974)
- (21) H. Fischer and H. Kollmar, Theor. Chem Acta,
13, 213 (1969) ; Ibid., 16, 163 (1970)
- (22) F Imashiro, K. Takegoshi, A. Saika, Z. Taira, and
Y. Asahi, (to be published)

(23) (a) R. Adams, A.W. Anderson, and M W Miller,
J. Am. Chem. Soc., 63, 1589 (1941).

(b) R. Adams and L. O. Binden, *ibid*, 63, 2773
(1941).

(c) J. E. Anderson and C. J. Hazlehurst,
J. Chem. Soc, Chem. Commun., 1188 (1980)

(d) A. Patton, J.W. Dirks, and A. Gust,
J. Org Chem., 44, 4749 (1979).

(24) A. Bondi, J. Phys Chem., 68, 441 (1964)
and references cited therein.

(25) M. Charton, J. Am Chem Soc., 91, 615 (1969).

(26) G. Binsch and D.A. Kleier, QCPPE, 140 (1969)

(27) J.E. Anderson and D.I. Rawson, J. Chem. Soc.,

(137)

Chem. Commun., 830 (1973)

(28) (a) R. J. Kurland, M. B. Rubin, and W. B. Wise,
J. Chem. Phys., 40, 2426 (1964).

(b) M. Ōki, H. Iwamura, N. Nakamura, Bull. Chem.
Soc. Japan, 37, 1865 (1964).

(29) (a) C. S. Johnson Jr., Adv. Mag. Res., 1, 33
(1965) and references cited therein

(b) Ref (14),

(30) (a) See for review Ref. (17)

(b) Ref. (14).

(c) F. Suzuki, M. Ōki, ^{and} H. Nakamura,
Bull. Chem. Soc. Jap., 47, 3114 (1974)

(31) 例えは 最近では

(a) F.A.L. Anet, D. Donovan, U. Sjöstrand, F.

Cozzi, and K. Mislou, J. Am Chem Soc, 102,

1748 (1980).

(b) W.D. Hounshell, F.A.L. Anet, F. Cozzi, J. R.

Damewood, Jr, C.A. Johnson, U Sjöstrand,

and K. Mislou, *ibid.*, 102, 5941 (1980).

(32) (a) A. Saika, A. Kawamori, and R. Takagi,

J. Magn. Reson, 7, 324 (1972).

(b) J U von Schütz and H C. Wolf, Z. Natur-

forsch., Teil A 27, 42 (1972)

(33) E R. Andrew, Phys. Rev, 91, 425 (1953)

(34) J. H. van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168 (1948)

- (35) D Bright , I. E. Maxwell , and J. de Boer,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 , 2101 (1973).
- (36) G. W. Smith , J. Chem. Phys. , 54 , 174 (1971).
- (37) F. Imashiro , K. Takegoshi , A. Saika , Z. Taira,
and Y. Asahi (unpublished data).
- (38) H. S. Gutowsky and G. E. Pake , J. Chem. Phys. ,
18 , 162 (1950).
- (39) (a) N Bloembergen and T. J. Rowland , Acta Metall.
1 , 731 (1955).
- (b) M. Mehring , R. G. Griffin , and J. S. Waugh ,
J. Chem. Phys. , 55 , 746 (1971)
- (c) D. E. Wemmer and A. Pines , J. Am. Chem. Soc. ,
103 , 34 (1981)

(40) P E. Hansen , Org Magn. Reson., 12, 109 (1979)

and references cited therein

(41) S J. Opella and M.H. Frey , J. Am. Chem Soc.,

101, 5854 (1979).

(42) M. B. Dunn and C. A. McDowell , Mol. Phys., 24,

969 (1972).

(43) (a) Ref. (6) - (d) .

(b) N Bloembergen , Phys. Rev , 104 , 1542 (1956).

(44) (a) J. E. Anderson , J. Chem. Phys., 43 , 3575

(1965)

(b) U. Haeblerlen and G. Maier , Z. Naturforsch.,

Teil A 22 , 1236 (1967)

(45) J. U. von Schütz and M. Weithase , Z. Naturforsch., 30a,

1302 (1975).

(46)(a) P.S Allen and A Cowking, J. Chem. Phys.,
47, 4286 (1967).

(b) J.E Anderson and W P. Slichter, *ibid.*, 44,
1797 (1966).

(c) H.W. Bernard, J.E Tanner, and J.G. Aston,
ibid., 50, 5016 (1969).

(47) M. Eveno and J. Meinel, J. Chem. Phys., 62,
108 (1966).

(48) see for example A. Gavezzotti and M.

Simonetta, Acta Crystallogr, sect A, A32,
997 (1976)

(49) See for example

(a) R. Konieczka and Z. Pajak, J. Chem. Soc.,
Faraday Trans. 2, 77, 2041 (1981).

(b) J. A. Ripmeester, Can. J. Chem., 59, 1671 (1981).

(c) E. C. Reynhardt and J. P. S. Rash, J. Magn. Reson.,
42, 88 (1981).

(50) J. B. Stothers, C. T. Tan, and N. K. Wilson,
Org. Magn. Reson., 9, 40f (1977).

(51) ^(a) N. L. Allinger and J. T. Sprague, J. Am. Chem.
Soc., 95, 3893 (1975).

(b) N. L. Allinger, J. T. Sprague, and T. Liljefors,
ibid., 96, 5100 (1974).

(c) J. Kao and N. L. Allinger, ibid., 99, 9175
(1977).

- (52) The barrier to racemization of 4,5,8-trimethyl-1-phenanthrylacetic acid in CDCl_3 solution determined by the polarimetric method (M.S. Newmann and A. S. Hussey, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 3023 (1947)) is about 21 kcal/mol on the assumption that the rate of racemization at infinite temperature is $10^{12.0} \text{ s}^{-1}$.
- (53) F. Imashiro, K. Takegoshi, A. Saika, Z. Tsira, and Y. Asahi (to be published).
- (54) A. T. Balaban, C. Uncia, A. Dinculescu, M. Elian, and F. Chiraleu, *Tetrahedron Lett.*, 21, 1553 (1980)
- (55) J. Kao and T.-N. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 101,

(144)

5546 (1979).

謝 辞

本研究にあたり 御指導，御鞭撻を頂き，また 数知れぬ有益な御助言を賜りました 雑賀重晃教授，弓尾武彦 助教授，ならびに 今城丈夫助に心からお礼申し上げます。測定に関して 当研究室の松井茂代，前田史郎代，三浦等代の御協力，御助言に心から感謝致します。また，X-線解析を行って頂いた徳島文理大学薬学部 平良全栄助教授，朝日豊教授，MMI/PI 計算プログラムを提供して下さいた北海道大学理学部 大澤映二教授に感謝致します。ナフタレニの共同研究者である 関西学院大学理学部の河盛阿佐子教授並びに 岡澤佐知子氏，古川潤氏に感謝致します。

最後に、大学院の5年間を通じて知り合い、また、
私も支えてくれた多くの人々に感謝致します

1983年11月19日

竹腰 清乃理